FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

148. BAND
VIERTES HEFT
MIT 14 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 148 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen Seite

Röpke, H., und **W. Neudert,** Die Anwendungsgebiete und Leistungsfähigkeit der p_H-Titration. Mit 6 Textabbildungen 241

Günzel, Ch., und **F. Weiss,** Zur papierchromatographischen Trennung von Glykosiden des Roten Fingerhutes (Digitalis purpurea L.) Mit 1 Textabbildung 250

Hörhammer, L., R. Hänsel und **W. Hieber,** Spektrophotometrische Untersuchungen an Komplexen des Zirkonium(IV)-Ions mit Polyoxyflavonen. II. Die Systeme mit Flavonol und Myricetin. Mit 3 Textabbildungen . . 251

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis—Part I. Palladium Complexes of some Anilic Acids. With 1 figure in the text 259

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis—Part II. Determination of Thorium with some Anilic Acids 267

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Hauptlaboratorium der Schering AG, Berlin-West

Die Anwendungsgebiete und Leistungsfähigkeit der p_H-Titration

Von
H. Röpke und W. Neudert

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 8. Juli 1955)

In einer vorangegangenen Arbeit[1] wurde die Problematik der Titration eingehend besprochen und eine Apparatur beschrieben, die eine automatische Registrierung von Titrationskurven ermöglicht. Die vorliegenden Ausführungen wollen einen Überblick über die Anwendungsgebiete dieser Apparatur (und speziell der potentiometrischen Titration) in der qualitativen und quantitativen Analytik geben. Originalkurven sind nur soweit aufgeführt, als sie besondere Charakteristiken beinhalten. Bezüglich der Wirkungsweise der Apparatur sei auf die vorangegangene Arbeit verwiesen.

Mögliche Titrationsarten

Die entwickelte automatische Titrationsapparatur gestattet prinzipiell die Ausführung von potentiometrischen, differentiell potentiometrischen und amperometrischen Titrationen. Im einzelnen handelt es sich um folgende Titrationsarten:

1. Acidimetrie (Säuren, Basen, Salze, Enole usw.);
2. Redoximetrie (oxydier- und reduzierbare Substanzen);
3. Fällungen (schwerlösliche Salze);
4. Komplexometrie (komplexbildende Stoffe).

Die Bevorzugung der einen oder anderen Titrationsart hängt im allgemeinen von der chemischen Problemstellung und den gegebenen Umständen (Fehlergrenzen usw.) ab. Oftmals ist eine Kombination der Methoden im Sinne einer gegenseitigen Ergänzung bzw. zur Ausschaltung anderer Fehlerquellen ratsam.

Die potentiometrische Titration

Da infolge des relativ großen Zeitaufwandes die potentiometrische (und ganz speziell die p_H-Titration) ein Stiefkind der Analytik ist, so soll im folgenden auf die vielseitigen Problemstellungen eingegangen werden, die durch p_H-Titrationen lösbar sind und die mit Hilfe der neuen Apparatur unschwer durchgeführt werden können.

I. Äquivalenz-p_H-Wert

Die genaue Bestimmung des Äquivalenz-p_H-Wertes (im folgenden mit $\bar{p}_H$ bezeichnet) von neutralen, sauren oder basischen Salzen ist praktisch nur mit Hilfe der p_H-Titration möglich. Da aber die genaue Kenntnis des $\bar{p}_H$-Wertes sowohl für die Herstellung von Salzen als auch für die Endpunktstitrationen (z. B. Indicatortitrationen) unerläßlich ist, muß

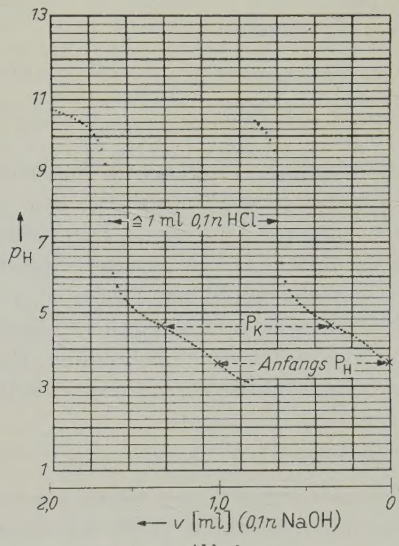


Abb. 1

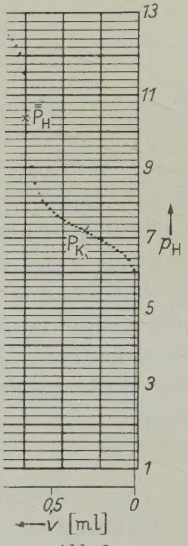


Abb. 2

Abb. 1. Vorlage 6 mg CH_3COOH + 24 ml H_2O; titriert mit 0,1 n NaOH-Lösung; Punktäquivalent = $2{,}197 \cdot 10^{-3}$ ml nLösung/Punkt; Daten für die Titration (bzw. Zusatzeichung): Anfangs-p_H = 3,6 (3,6); p_H = 7,6 (7,6); p_K = 4,6 (4,6); Verbrauch = 0,648 ml 0,1 n Lösung (0,648); Ergebnis 64,8 (64,8) % CH_3COOH

Abb. 2. Vorlage 6 mg CH_3COOH + 24 ml C_2H_5OH; titriert mit 0,1 n NaOH-Lösung; Punktäquivalent = $2{,}217 \cdot 10^{-3}$ ml n Lösung/Punkt; Daten: Anfangs-„p_H" = 6,05, $\bar{p}_H$ = 10,5; p_K = 7,2; Ergebnis = 64,95% CH_3COOH

diesen Arbeiten stets eine potentiometrische Titration vorausgehen. Dies trifft im verstärkten Maße zu, sofern ein Wechsel des Lösungsmittels vorgenommen bzw. in einem Lösungsmittelgemisch gearbeitet werden soll (siehe Abb. 1 und 2). Weiterhin kann die Beurteilung, inwieweit ein Salz von unbekanntem p_H-Wert einen Säure- bzw. Basenüberschuß enthält, durch die p_H-Titration mit Hilfe der Zusatzeichung in einem Arbeitsgang vorgenommen werden (siehe Abb. 3).

II. Äquivalentgewicht

Äquivalentgewichtsbestimmungen geben oftmals wertvolle analytische oder auch strukturelle Hinweise bei unbekannten Elektrolyten oder geben Auskunft über das Gelingen vorausgegangener chemischer Reaktionen, wie z. B. bei Substitutionen bzw. ganz allgemein bei Molekül-

spaltungen und -vergrößerungen. Weiterhin geben sie da Aufschluß über den Polymerisations- oder Kondensationsgrad, wo eine titrimetrische Endgruppenbestimmung durchführbar ist (z. B. Säureamid- oder Phenoläther-verknüpfung). Genaue Äquivalentgewichtsbestimmungen unbekannter Stoffe können aber ebenfalls nur mit der p_H-Titration ausgeführt

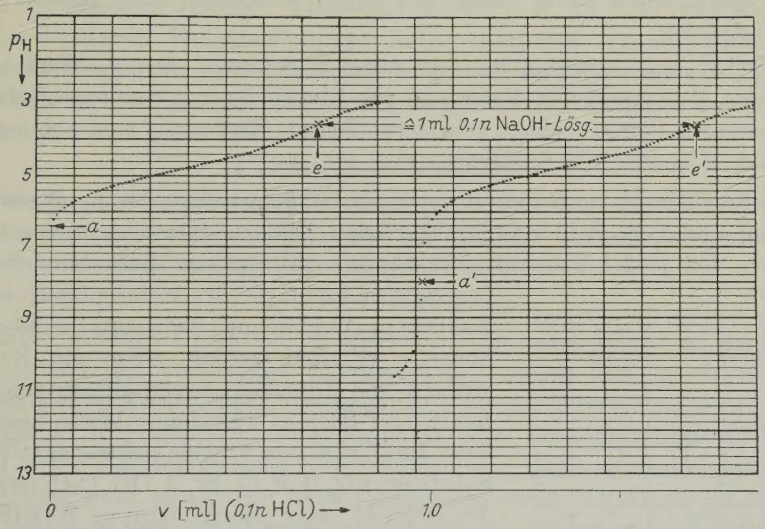


Abb. 3. Vorlage 5,9 mg $NaOOCCH_3$ + 25 ml H_2O; titriert mit 0,1 n Salzsäure; Punktäquivalent = 10^{-3} ml n Lösung/Punkt; ($^2a'$ bis e') — (a bis e) = 1,6 Punkte = 0,096 mg = 1,63% CH_3COOH; (a bis e) = 98,4% $NaOOCCH_3$

werden, da sie ja auch die Kenntnis des p_H-Wertes voraussetzen. Die p_H-Titration bietet überdies noch den großen Vorteil der größeren Empfindlichkeit und Genauigkeit und ermöglicht das Erkennen von geringen Verunreinigungen anderer Elektrolyte, sofern diese nicht die gleichen Dissoziationsverhältnisse wie die zu untersuchende Substanz aufweisen.

III. p_K-*Wert*

Ein weiterer außerordentlicher Vorteil der potentiometrischen Titration ist die Möglichkeit, aus der normalen Titrationskurve von verdünnten, schwachen oder mittelschwachen Elektrolyten bei der Titration mit starken Säuren oder Basen den p_K-Wert zu ermitteln ($p_K = p_H$ im halben Äquivalenzverbrauch, siehe Abb. 1). Dieser Vorteil wirkt sich besonders dann aus, wenn es die Frage zu klären gilt, in welcher Weise sich die Dissoziationsverhältnisse eines Elektrolyten bei einem Lösungsmittelwechsel ändern (siehe Abb. 1 und 2). Derartige Fragestellungen kommen in Betrieb und Forschung recht häufig vor, denn sie sind für das Gelingen mancher Reaktionen (z. B. Verseifung, Veresterung usw.) von entscheidender Bedeutung. Analoges gilt für die gegenseitige Dissoziationsbeein-

flussung verschiedener Elektrolyte in einfachen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen.

Die Kenntnis des p_K-Wertes erlaubt ferner eine grobe Abschätzung des osmotischen Druckes, der besonders für die Pharmakologie von großer Bedeutung ist, sowie für die Beurteilung der Frage, ob eine Salzbildung der betreffenden Säure (Base) mit einer bestimmten Base (Säure) zu erwarten ist.

Es hat sich weiterhin als sehr nützlich erwiesen, den p_K-Wert allgemein als zusätzliches Kriterium zur Identifizierung von organischen Substanzen heranzuziehen, gewissermaßen als Ergänzung zum Schmelzpunkt, UR- oder UV-Spektrum usw.

Schließlich sei noch darauf verwiesen, daß mit Hilfe der p_K-Bestimmung eine große Zahl von Strukturfragen geklärt werden kann, was insofern von großer Bedeutung ist, als dies mit anderen Methoden auf so bequeme und einfache Art kaum möglich ist. Aus dem p_K-Wert können dann stets Strukturhinweise erhalten werden, wenn ein Substituent die Dissoziationsverhältnisse einer Säure oder Base in irgendeiner Weise beeinflußt. Im allgemeinen wird ein elektronegativer Substituent (z. B. F, Cl, Br, J, OH, C_6H_5 usw.) die Acidität einer sauren Gruppe (COOH-, Phenol-, Enol-) um so stärker erhöhen, je näher er in die Nachbarschaft der sauren Gruppe rückt, wie er umgekehrt die Basizität einer NH_2-Gruppe etwa im gleichen Maße abschwächt.

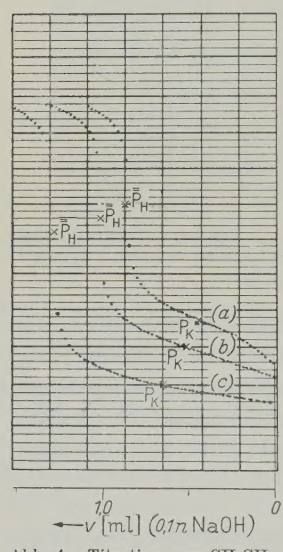


Abb. 4. Titration von CH_3CH_2-COOH (*a*), $ClCH_2CH_2COOH$ (*b*) und $CH_3CHClCOOH$ (*c*) + je 25 ml H_2O mit 0,1 n Natronlauge; Daten von *a* (*b*) (*c*):
Anfangs-p_H = 3,6 (3,2) (2,6);
$\bar{p}_H$ = 8,0 (7,6) (7,2);
p_K = 4,7 (4,0) (3,0)

So kann z. B. aus der Größe des p_K-Wertes ohne weiteres entschieden werden, ob eine NH_2-Gruppe am aromatischen Kern, in α-Stellung zur COOH-Gruppe oder in einer Seitenkette steht, ob bei einer Dicarbonsäure die Carboxylgruppen durch ein bis zwei oder mehrere CH_2-Gruppen isoliert sind, ob eine CO- bzw. CS-Gruppe zur Enolisierung befähigt ist, ob ein Halogen, eine OH- oder NO_2-Gruppe in Nachbarschaft oder isoliert (siehe Abb. 4) zur Carboxyl-, Phenol- oder Aminogruppe steht usw. Die auf diese Weise klärbaren speziellen Konstitutionsfragen sind naturgemäß noch viel weiterreichend, als es diese wenigen Beispiele anzudeuten vermögen, doch muß auf die erschöpfende Darstellung in diesem Rahmen verzichtet werden.

IV. Mehrstufentitrationen

Die aus einer *einzigen* Titrationskurve möglichen Aussagen und Folgerungen können in gleicher Weise auf Mehrstoffsysteme (siehe VI) und mehrwertige Elektrolyte übertragen werden. Die Ausführung und Auswertung derartiger Mehrstufentitrationen gestaltet sich prinzipiell wie die der Einstufensysteme. Außerdem können z. B. an Hand von sauren oder basischen Verunreinigungen Nebenreaktionen erkannt, teilweise Salzbildungen oder Veresterungen festgestellt und die relativen Dissoziationsverhältnisse mehrerer saurer oder basischer Gruppen bestimmt werden.

V. Spezielle Fragestellungen

Neben den besprochenen allgemeinen Anwendungsgebieten der p_H-Titration lassen sich mit ihr noch viele spezielle Einzelprobleme lösen, von denen nachstehend einige aufgeführt werden sollen:

a) Esterverseifung

Eine wichtige Operation im organisch-chemischen Labor ist die Bestimmung der Verseifungs- (Veresterungs-) zahlen und -geschwindigkeiten unter verschiedenen Bedingungen. Da die Esterverseifung in der Regel in nichtwäßrigen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen bei einem Alkaliüberschuß vorgenommen und während der Verseifung von dem stark alkalischen Reaktionsgemisch meist CO_2 absorbiert wird, so liegt nach beendeter Reaktion mindestens ein (in seinen Dissoziationsverhältnissen unbekanntes) Dreistoffsystem vor, dessen quantitative Erfassung exakt nur mit Hilfe der p_H-Titration erfolgen kann. Sofern hierbei nur zwei p_H-Sprünge auftreten (1. Sprung: NaOH; 2. Sprung: Hydrogencarbonat und das gebildete Salz), kann die während der Titration absorbierte CO_2-Menge durch Differenzbestimmung (siehe Abb. 5; IVb; S. 247) erfaßt werden.

b) Bestimmung gasförmiger Produkte

Eine sehr genaue Bestimmung gewisser Gase, wie CO_2, HCN, NH_3 usw., kann durch Auffangen dieser Gase oder Gasgemische in Säuren oder Basen und anschließender p_H-Titration vorgenommen werden. Hiervon macht man u. a. Gebrauch bei der Untersuchung von Verbrennungsprodukten, bei der KJELDAHL-Bestimmung und bei der Untersuchung von Absorptions- bzw. Diffusionsgeschwindigkeiten derartiger Gase in verschiedenen Lösungsmitteln oder Lösungen. Mit Hilfe der Zusatzeichung kann außerdem in einem Mehrstoffgemisch auch dann ohne weiteres ein Salz einer schwachen, leicht austreibbaren Säure oder Base (z. B. $NaHCO_3$, NH_4HSO_4) bestimmt werden, wenn diese Salze sich nicht durch einen eigenen p_H-Sprung zu erkennen geben, sondern mit einem anderen Elektrolyten einen gemeinsamen p_H-Sprung haben (siehe auch Va, VIb und Abb. 5).

c) Unsymmetrische Titrationskurven

Abweichungen von der üblichen Form der Titrationskurve erlauben gewisse Rückschlüsse auf Vorgänge (Diffusion, Reaktionsgeschwindigkeit usw.), die sich während der Titration abspielen. Wird z. B. eine Säureverunreinigung in einem Ester durch Titration mit Alkali bestimmt, so zeigt sich die beginnende Esterverseifung durch die Unsymmetrie der Titrationskurve an (überschüssiges Alkali wird durch die Esterverseifung verbraucht, wodurch der p_H-Wert absinkt). Weitere Beispiele hierfür sind das plötzliche Ausfallen gewisser Eiweißstoffe am isoelektrischen Punkt (Unregelmäßigkeit im betreffenden p_H-Bereich usw.), die Titration einer unlöslichen Säure oder Base bzw. eines Anhydrids (p_H-Wert eilt der Auflösung voraus) und die Titration in sehr viscosen Lösungen (langsame Diffusions- bzw. Reaktionsgeschwindigkeit). Derartige Hinweise, die man aus der Titrationskurve ohne zusätzlichen Arbeitsaufwand erhält, sind oftmals sehr aufschlußreich und ersparen mitunter langwierige Reihenuntersuchungen.

d) Kombination von Redox- und p_H-Titration

Da die beschriebene Apparatur eine gleichzeitige kontinuierliche Registrierung von Redoxpotentialen und p_H-Werten ermöglicht, kann durch diese Art von Titrationen die p_H-Abhängigkeit von Redoxpotentialen studiert werden. Eine solche Titration erübrigt dann gegebenenfalls für Redoxvorgänge umfangreiche präparative Untersuchungsreihen, da man aus ihr unter Umständen konkrete Vorstellungen über den Reaktionsverlauf usw. gewinnen kann.

VI. Konzentrationsbestimmung von Mehrstoffgemischen

Konzentrationsbestimmungen bekannter Einstoffsysteme (eine titrierbare Substanz mit untitrierbaren Verunreinigungen) werden in der Regel mit der schnelleren und bequemeren Indicatormethode vorgenommen. Liegen diese Stoffe jedoch in Form stark getrübter oder gefärbter Lösungen vor, ist das Lösungsmittel nicht eindeutig definiert (ggf. Verschiebung des p_H-Wertes) oder besteht die Gefahr einer Verunreinigung mit einem anderen Elektrolyten, so ist bereits hier eine p_H-Titration unerläßlich. Haben wir es dagegen mit einem bekannten Mehrstoffsystem zu tun, so ist — von speziellen Ausnahmen abgesehen — die exakte Konzentrationsbestimmung nur noch potentiometrisch möglich. Die Auswertung derartiger Titrationskurven gestaltet sich hierbei dann sehr einfach, wenn die Zahl der p_H-Sprünge mit der der Stoffkomponenten identisch ist (z. B. NaOH, NH_3, $NaOOCCH_3$). Allerdings treten diese Fälle relativ selten ein. In der Regel sind die Verhältnisse etwas verwickelter und müssen von Fall zu Fall geklärt werden, was jedoch durch eine entsprechende Testtitration ohne weiteres

geschehen kann. Nachstehend sind ein paar entsprechende Beispiele aufgeführt. Es sei noch bemerkt, daß unter einem Zwei- bzw. Dreistoffsystem ein Gemisch von zwei bzw. drei titrierbaren, qualitativ bekannten Substanzen verstanden wird.

a) Zweistoffgemisch mit einem p_H-Sprung

Beispiel: Essigsäure/Propionsäure. Es sei: a = mg Substanz A, b = mg Substanz B, x = mg vom Gemisch $A + B$; Ma, Mb, Mx = Äquivalentgewichte von A, B und dem Gemisch. ($Mx = E$/ml verbrauchter Normallösung.) Die quantitative Auswertung geschieht wie folgt:

$$a + b = x \quad \text{(mg Einwaage des Gemisches)} \tag{1}$$

$$\frac{a}{Ma} + \frac{b}{Mb} = \frac{x}{Mx} \quad \text{(ml Normallösung).} \tag{2}$$

Hieraus folgt: $b\left[1 - \frac{Ma}{Mb}\right] = x\left[1 - \frac{Ma}{Mx}\right]$ oder:

$$\text{Gew.-\% B im Gemisch} = \frac{b \cdot 100}{x} = \frac{Mb\,[Mx - Ma]}{Mx\,[Mb - Ma]} \cdot 100.$$

Prinzipiell könnte diese Bestimmung in gleicher Weise auch nach der Indicatormethode durchgeführt werden, doch sei nochmals darauf hingewiesen, daß der p_H-Wert mit der prozentualen Zusammensetzung der Komponenten unter Umständen stark verändert werden und die Endpunktstitration dann zu Fehlern führen kann.

b) Dreistoffgemische mit einem p_H-Sprung

Diese Systeme sind dann quantitativ auswertbar, wenn mindestens ein Elektrolyt während der Titration mit einer starken Säure oder Base (unter N_2-Spülung!) gasförmig abgeschieden wird (z.B. CO_2, NH_3 usw.). Durch die Austreibung dieses Gases liegt dann nur noch ein Zweistoffgemisch vor, welches nach Zugabe eines Überschusses einer starken Säure (Base) mit Base

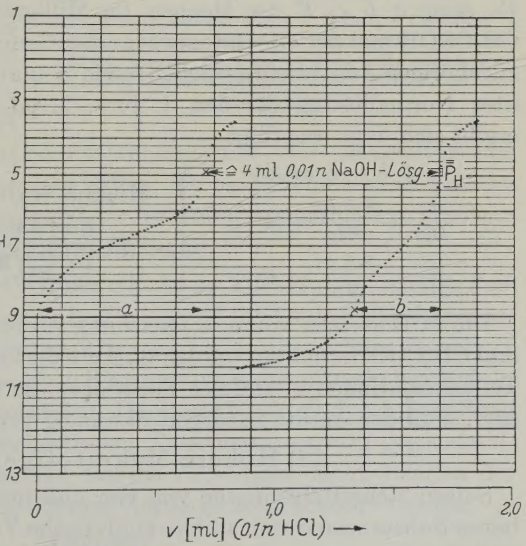


Abb. 5. Titration von Na-Veronal + Na-o-Nitrophenolat + $NaHCO_3$ in wäßriger Lösung mit 0,1 n Salzsäure. Einwaage = 3,8 mg; Punktäquivalent = $6{,}38 \cdot 10^{-4}$ ml n Lösung/Punkt; (a—b) = $1{,}360 \cdot 10^{-2}$ ml n Lösung = 1,142 mg = 30,05% $NaHCO_3$; b ≙ [1,022 mg = 26,0% Na-o-Nitrophenolat und 1,632 mg = 43,95% Na-Veronal] (siehe VIb)

(Säure) titriert wird (Zusatzeichung). Hierbei treten dann im Gegensatz zur 1. Titration zwei p_H-Sprünge auf (1. Sprung z. B. HCl bzw. NaOH; 2. Sprung Zweistoffgemisch), aus denen das Zweistoffgemisch wie unter a) beschrieben errechnet werden kann. Die Menge der ausgeschiedenen Säure (Base) ist aus der Differenz von 1. zu 2. Titration bestimmbar. Beispiel: Veronal-Na, o-Nitrophenol-Na, $NaHCO_3$ (s. Abb. 5, S. 247). Es seien: a = Verbrauch in Milliliter Normallösung für die Titration, b = Verbrauch in Milliliter Normallösung bei der Zusatzeichung (1.—2. Sprung), E = Einwaage des Gemisches in Milligramm. Die Auswertung ergibt sich dann wie folgt: $a - b$ = ml n $NaHCO_3$-Lösung; E — mg $NaHCO_3$ = mg Na-Veronal + mg o-Nitrophenol-Na $\triangleq b$. Die Auswertung der letzten Gleichung geschieht analog der eines Zweistoffgemisches (s. oben).

c) Dreistoffgemische mit zwei p_H-Sprüngen

Sofern sich eine Substanz in einem und die beiden restlichen im anderen Sprung ausdrücken (z. B. HCl; Essigsäure + Propionsäure), erfolgt die Auswertung wie unter a) beschrieben. Erscheint dagegen mindestens eine Substanz mit ihren Teildissoziationen sowohl im ersten als auch im zweiten p_H-Sprung (s. Abb. 6), so gestaltet sich die quantitative Bestimmung etwas abweichend. Beispiel: H_2SO_4; H_2CrO_4, CH_3COOH.

(1. p_H-Stufe: $H_2SO_4 + 0{,}5\ H_2CrO_4$; 2. Stufe: $0{,}5\ H_2CrO_4 + CH_3COOH$). Es seien a, b, c, E die Mengen (in Milligramm) von H_2SO_4, H_2CrO_4, CH_3COOH und der Gesamteinwaage des Gemisches, Ma, Mb, Mc die dazugehörigen Äquivalentgewichte sowie A und B der Verbrauch in Milliliter Normallösung für den 1. bzw. 2. p_H-Sprung. Die Ausrechnung ergibt sich dann wie folgt:

$$\left.\begin{aligned} a + b + c &= E \\ \frac{a}{Ma} + \frac{0{,}5\ b}{Mb} &= A \\ \frac{c}{Mc} + \frac{0{,}5\ b}{Mb} &= B \end{aligned}\right\} \quad \text{Hieraus ergibt sich dann } b \text{ zu:}$$

$$(1)$$

$$b = \frac{E - [AMa + BMc]}{1 - \frac{0{,}5}{Mb}[Ma + Mc]} \qquad (2)$$

$$(3)$$

Durch Einsetzen von b in Gleichung (2) bzw. (3) können dann H_2SO_4 und CH_3COOH erhalten werden (s. Abb. 6). Für Substanzgemische, deren Teildissoziationen in anderer Form über die beiden p_H-Sprünge verteilt sind, muß der Ansatz naturgemäß analog variiert werden.

d) Höhere Mehrstoffgemische

Sofern Mehrstoffgemische von vier und mehr titrier- und nichttitrierbaren Substanzen durch andere analytische Verfahren (z. B. Redox- oder H_2O-Titration, UV-Spektrum usw.) oder Differenztitration (s. Abb. 5 S. 247) auf einen oben beschriebenen Typus zurückgeführt werden können, ist selbstverständlich auch eine titrimetrische Bestimmung in der geschilderten Form ausführbar.

e) Konzentrationsbestimmungen durch p_K-Messungen

Sofern zwei Substanzen mit ähnlichem oder gleichem Äquivalentgewicht bei der Titration einen gemeinsamen p_H-Sprung geben, wird die oben angeführte Auswertungsmethode entweder mit einem sehr großen Fehler behaftet oder überhaupt nicht durchführbar sein. In solchen Fällen ist jedoch eine quantitative Analyse oftmals durch die Bestimmung des Misch-p_K-Wertes zu erreichen. Die Fehlergrenze dieser Methode wird bestimmt durch die p_K-Differenz der Einzelstoffe und die Genauigkeit der p_H-Meßbrücke. Als Beispiel seien angeführt: Lutidin + Collidin (ähnliches Äquivalentgewicht) sowie α- und β-Chlorpropionsäure (Stellungsisomere), deren p_K-Werte in Abb. 4 (S. 244) ersichtlich sind. Durch Aufnahme einer entsprechenden Eichkurve —$p_K = f$ (Konz.)— kann die Fehlergrenze zuvor festgelegt werden. Infolge der Lösungsmittelabhängigkeit der elektrolytischen Dissoziation gelingt es in manchen Fällen, die p_K-Differenz zu vergrößern und auf diese Weise die Genauigkeit der Bestimmungsmethode zu erhöhen.

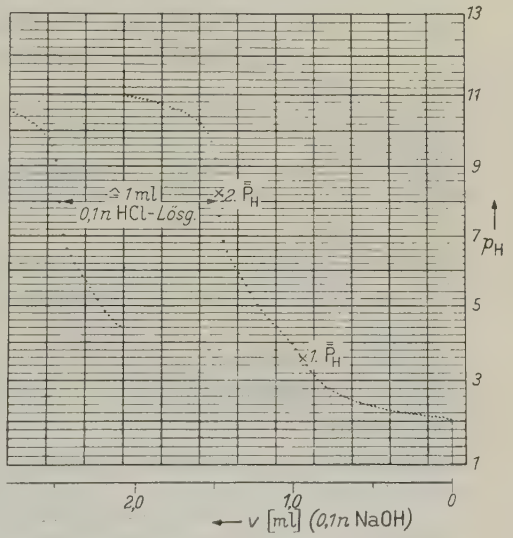


Abb. 6. Titration von $H_2SO_4 + H_2CrO_4 + CH_3COOH$ in wäßriger Lösung mit 0,1 n Natronlauge. Einwaage: 7,52 mg. Ergebnis: 2,62 mg = 34,84% H_2CrO_4; 3,36 mg = 44,7% H_2SO_4; 1.64 mg = 21,81% CH_3COOH (Auswertung siehe VIc)

Zusammenfassung

Es wurde versucht, einen Abriß der mit der p_H-Titration zu lösenden Problemstellungen zu geben. Die hier beschriebenen (und zum Teil bekannten) Anwendungsmöglichkeiten der p_H-Titration haben aber infolge des relativ großen Zeitaufwandes einer solchen Bestimmung bisher nur sehr beschränkten Eingang in die Praxis gefunden. Da dieser Nachteil durch Schaffung der früher beschriebenen automatischen Titrationsapparatur gegenstandlos geworden ist, so ist zu hoffen, daß die vielseitigen Möglichkeiten der p_H-Titration in Zukunft in größerem Umfange ausgeschöpft werden.

Literatur

[1] Neudert, W., u. H. Röpke: Chemie-Ing.-Techn. **27**, 205 (1955); vgl. diese Z. **148**, 152 (1955).

Prof. Dr. K. Junkmann, Schering AG, Hauptlaboratorium, Berlin N 65, Müllerstraße 170—172

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

Zur papierchromatographischen Trennung von Glykosiden des Roten Fingerhutes (Digitalis purpurea L.)*

Von

CHRISTINA GÜNZEL und F. WEISS

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 16. August 1955)

In Ergänzung der Mitteilung über die papierchromatographische Trennung von Digitoxin und Gitoxin[1] wird folgendes berichtet. Die Umkehrphasenchromatographie auf mit Silicon behandeltem Papier hat sich auch bei der Auftrennung der Purpureaglykoside A und B**, des Digitoxins, Gitoxins und Diginins** bewährt. Hierbei empfiehlt es sich, bei Temperaturen von 14—16° C zu arbeiten und das obere Ende der Papierstreifen in Anlehnung an die im Prinzip sich gleichenden Vorschläge von I. G. MARCHAL u. T. MITTWER[2], F. REINDEL u. W. HOPPE[4] sowie W. MATTHIAS[3] und schließlich von E. SCHWERDTFEGER[5] mit 10mal 70 mm großen Zungen zu versehen. Die zweckmäßige Form der Papierstreifen und die auf diese Weise mögliche Auftrennung sind aus Abb. 1 ersichtlich. Die Versuche wurden mit je 10 μg Glykosid durchgeführt. Als besonders geeignet erwies sich hierbei das Spezialpapier 2043 aM (Sch. & Sch.). Zur Identifizierung der Substanzen diente weiterhin das Anisaldehyd - Eisessig - Schwefelsäurereagens, das mit den genannten Glykosiden im sichtbaren Licht unter Blau- bis Blaugrünfärbung reagiert. Im filtrierten ultravioletten Licht zeigen Purpureaglykosid A sowie Diginin die gleiche dunkelviolette Fluorescenz wie Digitoxin, während Purpureaglykosid B sich wie Gitoxin verhält, indem es hellblau fluoresciert. Auf die Angabe von R_f-Werten wurde verzichtet, da die Errechnung der Werte

Abb. 1. Auftrennung eines Glykosidgemisches des Roten Fingerhutes. *1* Diginin, *2* Digitoxin, *3* Gitoxin, *4* Purpureaglykosid A, *5* Purpureaglykosid B, *St* Startpunkt, *LF* Lösungsmittelfront

* Teilauszug aus der Dissertation GÜNZEL, Berlin 1955.

** Herrn Prof. Dr. A. STOLL und der Deutschen Hoffmann-La Roche AG, Grenzach, haben wir für die freundliche Überlassung von Material zu danken.

infolge der durch die besondere Formgebung des Papiers auftretenden anderen Formen der Substanzflecke nicht nach den gleichen Gesichtspunkten erfolgen kann wie bei den auf „unbeschnittenen" Streifen ermittelten. Über die Prüfung wäßriger Blattauszüge mit Hilfe der Umkehrphasenchromatographie wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

Literatur

[1] Günzel, C., u. F. Weiss: diese Z. **140**, 89 (1953). — [2] Marchal, I. G., u. T. Mittwer: Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch., Ser. C **54**, 391 (1951). — [3] Matthias, W.: Naturwissenschaften **41**, 17 (1954); vgl. diese Z. **143**, 287 (1954). — [4] Reindel, F., u. W. Hoppe: Naturwissenschaften **40**, 245 (1953); vgl. diese Z. **141**, 134 (1954). — [5] Schwerdtfeger, E.: Naturwissenschaften **41**, 18 (1954); vgl. diese Z. **143**, 288 (1954).

Christina Günzel und Prof. Dr. F. Weiss, Berlin-Weißensee, Goethestr. 16/17

Aus dem Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München
(Direktor: Prof. Dr. L. Hörhammer)

Spektrophotometrische Untersuchungen an Komplexen des Zirkonium (IV)-Ions mit Polyoxyflavonen

II. Die Systeme mit Flavonol und Myricetin*

Von

L. Hörhammer, R. Hänsel und **W. Hieber**

Mit 3 Textabbildungen

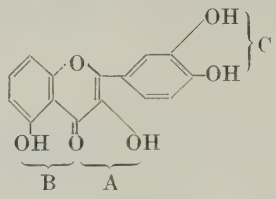
(Eingegangen am 16. September 1955)

Fügt man zu einer Lösung von Flavonen ein Zirkoniumsalz, so färbt sie sich intensiv gelb und fluoresciert schön. Die bei dieser Farbreaktion sich bildenden Chelate sind auch in stark mineralsaurer Lösung noch beständig und lassen daher Flavone als colorimetrisches Reagens zur Bestimmung von Zirkonium als sehr geeignet erscheinen[1, 3]. Innerhalb einer homologen Reihe von Oxyflavonen hängt die Stabilität der Zr-Komplexe offenbar aber von einer weiteren Eigenschaft, und zwar ihrer Ringgröße ab. Denn die Farbreaktion läßt sich bei Flavonen mit ortho-Enolstruktur (I, A, s. S. 252) durch Zusatz von Citronensäure nicht unterdrücken, während bei Flavonen mit bloßer β-Enolgruppe (I, B) die gelbe Farbe durch Citronensäure nahezu völlig gelöscht werden kann (Konkurrenzphänomen[5, 6]).

---

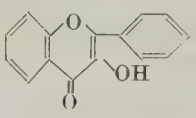
* I. Mitteilung, L. Hörhammer u. R. Hänsel[5], siehe auch L. Hörhammer, R. Hänsel u. W. Hieber[7].

Es schien uns interessant, die bei diesen Reaktionen von Oxyflavonen mit Zirkonium sich bildenden Komplexe, ihre stöchiometrische Zusammensetzung und Stabilität quantitativ näher zu untersuchen. Im folgenden teilen wir zunächst die Ergebnisse von Messungen an den

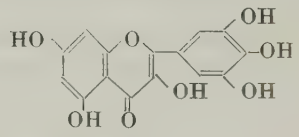


I

beiden Systemen Zirkonium—Flavonol und Zirkonium—Myricetin mit. Flavonol (II) vermag lediglich fünfgliedrige Chelate zu bilden, Myricetin (III) enthält 3 komplexbildende Gruppen (siehe I, A, B und C) und ist sonach zur Bildung fünf- *und* sechsgliedriger Ringe befähigt. Wenn die Bildung der Fünferringe energetisch gegenüber den Sechserringen wirklich erheblich begünstigt ist, so konnte man erwarten, daß die Dissoziationskonstanten (= reziproke Komplexbildungskonstanten) der Flavonol- und Myricetinkomplexe größenordnungsmäßig übereinstimmen.



II



III

Zur Methode

Zur Ermittlung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Komplexe bot sich das sehr einfache, colorimetrische Verfahren nach A. Job[8, 10] an. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß Metall-Ionen und chelierendes Agens in variierendem Verhältnis gemischt werden, jedoch so, daß die Summe der Gesamtkonzentration an Metall-Ionen und Flavon innerhalb eines Versuchsansatzes konstant gehalten wird. Unter dieser Voraussetzung gilt, daß die Konzentration an Chelat dann am größten ist, wenn Metall und chelierender Partner in dem Verhältnis gemischt werden, in dem sie im fertigen Chelat stöchiometrisch miteinander reagieren. Für die Chelatbildung nun, meßbar durch die Farbvertiefung, gilt, daß die Absorption der Lösung proportional der Chelatkonzentration ist, sofern das Chelat das einzig gefärbte Teilchen im System ist. Fast immer zeigt jedoch auch der chelierende Partner im Absorptionsbereich des Komplexes eine geringe Eigenabsorption. Zur Auswertung der Messungen wird dann nicht die tatsächlich beobachtete Extinktion E, sondern E' verwendet, nämlich die Extinktion, die das Gemisch zeigen würde, wenn keine Reaktion eingetreten wäre. Im vorliegenden Falle wurde so verfahren, daß in den zweiten Strahlengang des Photometers nicht reines Lösungsmittel, sondern die Flavonlösung (gleicher Konzentration wie im anderen Strahlengang, nur ohne Zirkon) gebracht wurde.

In recht langwierigen Voruntersuchungen mußte zunächst festgestellt werden, unter welchen näheren Versuchsbedingungen, wie Reaktionsmedium, Wasserstoff-Ionenkonzentration, Konzentration der Reaktionspartner sich die Komplexe überhaupt sinnvoll studieren ließen.

Reaktionsmedium. In rein wäßrigem Medium zu arbeiten war von vornherein aussichtslos, da die Komplexe relativ schwer wasserlöslich sind und daher ausfallen; alle Angaben über Stöchiometrie und Dissoziationskonstanten gelten daher für Wasser-Methanolgemisch (45% Wasser + 55% Methanol). — *Wasserstoff-Ionenkonzentration.* Bei p_H-Werten nahe dem Neutralpunkt oder in schwach saurem Bereich bilden Zirkoniumsalze neben Zr^{4+}-Ionen eine ganze Anzahl von Hydroxokomplexen, wodurch die Zahl der Gleichgewichte erhöht und die Verhältnisse unübersichtlich werden. In 1—2 m Perchlorsäure liegt zwar Zirkonium hauptsächlich als einfaches Zr^{4+}-Ion vor[2], doch macht sich nunmehr die Bildung von gelbgefärbten Oxoniumsalzen von H^+ mit Flavon sehr störend bemerkbar. Einige Flavonoide (z. B. 3-Oxy-5, 7, 3′, 4′-Tetramethylquercetin und sein 5-Oxy-Isomeres) bilden sogar in schwach saurer Lösung bereits deutlich gelbgefärbte Oxoniumsalze, deren rechnerische Berücksichtigung einen hohen Aufwand erfordert. Die für die vorliegende Untersuchung ausgewählten Flavonderivate enthalten in 0,8 m $HClO_4$-Lösung noch keine nennenswerte Konzentration an Protonenkomplexen, doch dürften sie an einer gewissen Fehlerbreite der Ergebnisse beteiligt sein; andrerseits kann angenommen werden, daß bei dieser Acidität Zirkoniumperchlorat weitgehend noch als Zr^{4+}-Ion vorliegt. F. S. Grimaldi u. C. E. White[3] untersuchten vermutlich aus ähnlichen Überlegungen heraus ihre analog gebauten Quercetinkomplexe in 0,5 m Salzsäure. — *Konzentration der Reaktionspartner.* In der praktischen Versuchsanordnung nach Job geht man bekanntlich am besten so vor, daß äquimolare Lösungen der Konzentration c an Metallsalz Zr und Komplexpartner (hier Flavon Fl) so gemischt werden, daß x Milliliter von Zr (wobei $x < 1$) mit $(1 - x)$ Milliliter von Fl reagieren. Man mißt nunmehr die Extinktionen E' der einzelnen Ansätze bei geeigneten Wellenlängen. Zur eigentlichen Auswertung werden in einem Diagramm (Job-Diagramm) die jeweiligen x gegenüber E' aufgetragen. Man erhält eine Kurve, die bei stöchiometrischem Reagieren der Reaktionspartner Maxima bei $x = 0{,}5$ (entsprechend einem 1 : 1-Komplex), bei $x = 0{,}33$ (entsprechend einem 1 : 2-Komplex), bei $x = 0{,}25$ (entsprechend einem 1 : 3-Komplex) oder bei $x = 0{,}20$ (entsprechend einem 1 : 4-Komplex) erwarten läßt. In der eben beschriebenen Weise nahmen wir zunächst Job-Diagramme bei „mittleren" Konzentrationen der beiden Reaktionspartner auf (konstante Summe der analytischen Konzentrationen $c_{Zr} + c_{Fl} = 7{,}0 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter). Die Diagramme zeigten jedoch Maxima, die *keiner* definierten stöchiometrischen Zusammensetzung der Reaktionspartner entsprachen. Bei $c_{Zr} + c_{Fl} = 7{,}0 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter lag beispielsweise das Maximum der Kurve bei $x = 0{,}41$, näherte sich mit steigender Konzentration $c_{Zr} + c_{Fl} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter dem Wert 0,33, bei fallender Konzentration $c_{Zr} + c_{Fl} = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter dem Wert 0,50. Das Maximum der Job-Kurve war demnach eine Funktion des Verdünnungsgrades in dem Sinne, daß es mit steigender Verdünnung sich dem Wert $x = 0{,}5$, entsprechend einem 1 : 1-Komplex, asymptotisch näherte. Aus dieser Beobachtung wurde geschlossen, daß unter den gegebenen Bedingungen *zwei* gefärbte Komplexe der stöchiometrischen Zusammensetzung Zirkonium: Flavon = 1 : 1 bzw. 1 : 2 nebeneinander in der Lösung vorliegen dürften. Die Verschiebung der Job-Maxima von x = 0,33 zu x = 0,50 mit wachsendem Verdünnungsgrade würde demnach einer Dissoziation des 1 : 2-Komplexes in Flavon und 1 : 1-Komplex entsprechen. In der Tat weiß man aus der Erfahrung, daß bei stufenweiser Dissoziation von Komplexen die Dissoziationskonstante der ersten Stufe sehr viel größer als die der zweiten ist. Die folgenden Versuchsordnungen wurden daher so gewählt, daß

zur Erfassung der 1 : 1-Komplexe Job-Diagramme bei hoher Verdünnung aufgenommen wurden, während zur Identifizierung der 1 : 2-Komplexe mit möglichst hoch konzentrierten Lösungen gearbeitet wurde.

a) *Das System Zirkoniumperchlorat—Flavonol*

Die Job-Diagramme (Abb. 1a) des Systems Zirkoniumperchlorat—Flavonol (FL) sind bei niederer Gesamtkonzentration $c_{Zr} + c_{FL}$ der Reaktionspartner aufgenommen und beweisen durch ihre Symmetrie und

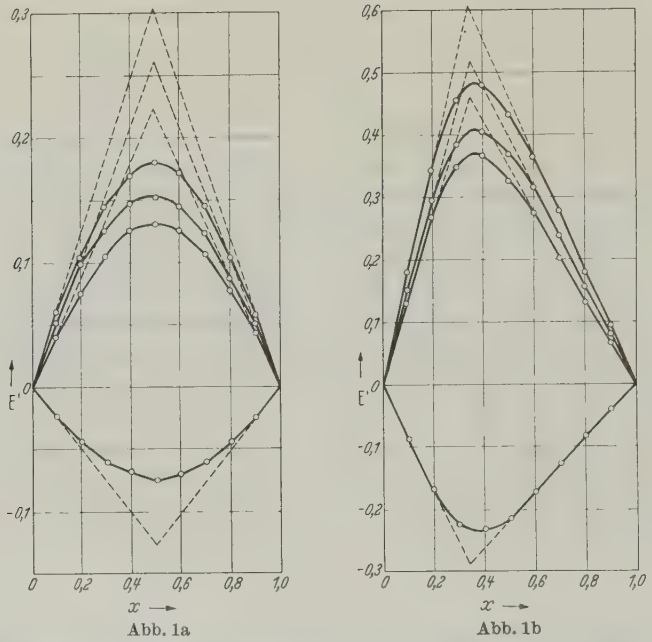


Abb. 1a Abb. 1b

Abb. 1. Job-Diagramme von Flavonol-Zirkoniumperchlorat in 55% igem Methanol. Acidität: 0,8 Mol/l Perchlorsäure; konstante Ionenstärke: 0,1 Mol/l Lithiumperchlorat; a) Schichtdicke der Küvette: $D = 2.0$ cm; $c_{Zr} + c_{FL} = 14{,}0 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; b) $D = 0{,}02$ cm; $c_{Zr} + c_{FL} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

das Maximum bei $x = 0{,}5$ die Existenz eines Komplexes Zr(FL) derstöchiometrischen Zusammensetzung 1 : 1. Erhöht man die Summe $c_{Zr} + c_{FL}$ um etwa das 200fache und nimmt erneut Job-Kurven auf (Abb. 1b), so liegt ihr Maximum nunmehr verschoben nach $x = 0{,}33$, ein Anzeichen dafür, daß unter diesen Bedingungen ein Komplex $Zr(FL)_2$ der stöchiometrischen Zusammensetzung 1 : 2 in Lösung existiert. Dies läßt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$[Zr(FL)_2]^{2+} + H^+ = [Zr(FL)]^{3+} + (FL)H \qquad (1)$$

$$[Zr(FL)]^{3+} + H^+ = Zr^{4+} + (FL)H. \qquad (2)$$

Da in allen Fällen Wasserstoff-Ionenkonzentration (0,8 Mol/l $HClO_4$) und Ionenstärke (0,1 Mol/l $LiClO_4$) konstant gehalten wurde und da es

laut Zielsetzung lediglich auf einen Vergleich der relativen Dissoziationskonstanten ankommt, kann in Gleichung (1) und (2) der Term H^+ unberücksichtigt bleiben, so daß die relativen Dissoziationskonstanten wie folgt definiert sind:

$$\frac{[Zr\,(FL)] \cdot [FL]}{[Zr(FL)_2]} = K_1; \quad \frac{[Zr] \cdot [FL]}{[Zr\,(FL)]} = K_2.$$

Durch Vergleichen von Abb. 1a mit Abb. 1b ergibt sich weiterhin, daß $K_1 \gg K_2$ sein muß, da offenbar bereits bei einer Komplexkonzentration von $7 \cdot 10^{-6}$ Mol/l der Komplex $Zr(FL)_2$ praktisch völlig in Zr(FL) und FL dissoziiert ist.

Die Job-Kurven können, wie mehrfach gezeigt wurde, unmittelbar zur Ermittlung der relativen Dissoziationskonstanten K und der molaren Extinktionskoeffizienten ε (l/Mol · cm) herangezogen werden. Im vorliegenden Falle wurde die graphische Methode nach J. Heller u. G. Schwarzenbach[4] und die Tangentenmethode nach Y. Schaeppi u. W. D. Treadwell[9] angewendet. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse für den 1 : 1-Komplex.

Tabelle 1. *Molare Extinktionskoeffizienten und Dissoziationskonstanten (Job-Konstanten) K_2 des 1 : 1-Komplexes Zr(FL)*

λ [mμ]	ε		K_2	
	Methode: nach[4]	nach[9]	nach[4]	nach[9]
385	$2{,}20 \cdot 10^4$	$2{,}08 \cdot 10^4$	$2{,}10 \cdot 10^{-6}$	$1{,}73 \cdot 10^{-6}$
400	$1{,}96 \cdot 10^4$	$1{,}83 \cdot 10^4$	$2{,}30 \cdot 10^{-6}$	$1{,}74 \cdot 10^{-6}$
410	$1{,}04 \cdot 10^4$	$0{,}94 \cdot 10^4$	$2{,}35 \cdot 10^{-6}$	$1{,}86 \cdot 10^{-6}$
345	—	$0{,}95 \cdot 10^4$	—	$1{,}86 \cdot 10^{-6}$

$K_2 = (2{,}0 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-6}$

Die Ergebnisse beider Methoden stimmen nicht völlig überein. Bei dem einen Verfahren läßt die Genauigkeit der Neigung der Tangenten zu wünschen übrig, beim zweiten Verfahren ist eine Voraussetzung nicht streng erfüllt, da das restliche, nicht komplex gebundene Flavonol eine geringe Eigenabsorption zeigt. Letztere Methode scheint trotzdem bessere Ergebnisse zu liefern. Wird unter Zugrundelegung der nach ihr erhaltenen K_2- und ε-Werte ein Job-Diagramm theoretisch berechnet*, so schmiegt sich die errechnete Kurve eng der experimentell ermittelten an; Tab. 2 zeigt ein Beispiel für $\lambda = 385$ mμ.

* Durch Einsetzen der analytischen Konzentrationen c_{Zr} und c_{FL} in den Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes erhält man die Gleichgewichtskonzentrationen an Komplex [Zr(FL)] und daraus wiederum die Gleichgewichtskonzentration [FL] an nicht komplex gebundenem Flavonol. Für irgendein x der Job-Kurve errechnet sich E' dann aus der Gleichung:

$$E' = D\,[(\varepsilon\,[Zr(FL)] + \varepsilon_{FL}\,[FL] - \varepsilon_{FL} \cdot C_{FL})]$$

Tabelle 2. *Theoretische Berechnung der* Job-*Kurve (Abb. 1a) für $\lambda = 385$ mμ unter Zugrundelegung von $K_2 = 2{,}1 \cdot 10^{-6}$ und $\varepsilon = 2{,}2 \cdot 10^4$ (l/Mol · cm)*

x	c_{Zr}	c_{FL}	E'	
			berechnet	beobachtet
0,1	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	$12{,}6 \cdot 10^{-6}$	0,051	0,054
0,2	2,8	11,2	0,098	0,102
0,3	4,2	9,8	0,136	0,140
0,4	5,6	8,4	0,163	0,168
0,5	7,0	7,0	0,174	0,178
0,6	8,4	5,6	0,163	0,165
0,7	9,8	4,2	0,135	0,135
0,8	11,2	2,8	0,098	0,100
0,9	12,6	1,4	0,051	0,052

Weitere Bestimmungsstücke: Schichtdicke der Küvette $d = 2{,}0$ cm; molarer Extinktionskoeffizient des nicht komplex gebundenen freien Flavonols $\varepsilon_{FL} = 7{,}2 \cdot 10^2$ (l/Mol · cm); $c_{Zr} + c_{FL}$ = konstant = $14{,}0 \cdot 10^{-6}$ (Mol/Liter).

Wir haben versucht, auch die Job-Kurven (Abb. 1b) quantitativ auszuwerten und daraus die Dissoziationskonstante K_3 folgender Bedeutung zu gewinnen:

$$K_3 = \frac{[Zr] \cdot [FL]^2}{[Zr(FL)_2]}$$

Aus dem Wert E_m im Schnittpunkt der Tangenten und der Extinktion E_s im Scheitel der Kurve ergibt sich der Dissoziationsgrad α des Komplexes $Zr(FL)_2$ aus der Beziehung $E_m/E_s = 1 - \alpha$. Für K_3 gilt: $K_3 = \alpha^3 \cdot 4\, C^2/(1 - \alpha)$. C bedeutet die maximal mögliche Konzentration des Komplexes $Zr(FL)_2$ (im vorliegenden Falle $0{,}33 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l). Für die Job-Kurven der Abb. 1b haben wir so die Werte für α und K_3 ausgerechnet mit dem Ergebnis der Tab. 3.

Tabelle 3. *α- und K_3-Werte aus den* Job-*Diagrammen 1b*

λ [mμ]	E_m	E_s	α	K_3
385	0,416	0,490	0,150	$7{,}01 \cdot 10^{-9}$
400	0,380	0,447	0,150	$7{,}01 \cdot 10^{-9}$
410	0,284	0,325	0,155	$7{,}80 \cdot 10^{-9}$
345	0,182	0,215	0,155	$7{,}80 \cdot 10^{-9}$

$K_3 \sim 7 \cdot 10^{-9}$; $K_1 \sim 5 \cdot 10^{-3}$

Mit K_3 ist gleichzeitig K_1 bestimmt, da beide durch die Beziehung $K_1 = K_3/K_2$ miteinander verknüpft sind. Der Wert für K_1 ist mit $\sim 3{,}9 \cdot 10^{-3}$, wie früher vermutet wurde, in der Tat $\gg K_2$. Die so extinktiometrisch gewonnenen Werte für die Dissoziationskonstanten K_1 bzw. K_3 des 1 : 2-Komplexes sind aus mehreren Gründen mit einem recht großen Fehler behaftet, so daß nur die Größenordnung (Tab. 3) wiedergegeben wird.

b) Das System Zirkoniumperchlorat—Myricetin

Auch Myricetin (M) bildet in saurer Lösung mehr als einen Komplex. Dies zeigen bereits die Absorptionsspektren der Abb. 2b (Lösungen von Zirkoniumperchlorat und Myricetin variierender Zusammensetzung), die sich nicht in einem Punkt, dem isosbestischen Punkt, schneiden: bei steigendem molaren Überschuß an Zr^{4+} verschiebt sich das Maximum der Komplexabsorption um 6 mμ.

Job-Diagramme (Abb. 3), die bei der Konzentration $c_{Zr} + c_M = 14{,}0 \cdot 10^{-6}$ Mol/l aufgenommen werden, durchlaufen bei $x = 0{,}5$ ein Maximum; demnach existiert unter den gegebenen Bedingungen ein Chelat der stöchiometrischen Zusammensetzung 1 : 1. Bei Erhöhung von $c_{Zr} + c_M$ ($= 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) werden die Job-Kurven unsymmetrisch, der linke Kurvenast (entsprechend einem molaren Überschuß an Myricetin) steigt anfangs nahezu linear an, das Maximum liegt nach $x = 0{,}33$ verschoben. Bei höheren Konzentrationen bildet demnach auch Myricetin neben dem 1 : 1-Komplex einen zweiten farbigen Komplex ZrM_2 der stöchiometrischen Zusammensetzung 1 : 2. Der Komplex ZrM_2 dürfte vor allem bei Überschuß an Myricetin vorliegen.

Die Job-Kurven (Abb. 3, S. 258) wurden, wie im vorigen

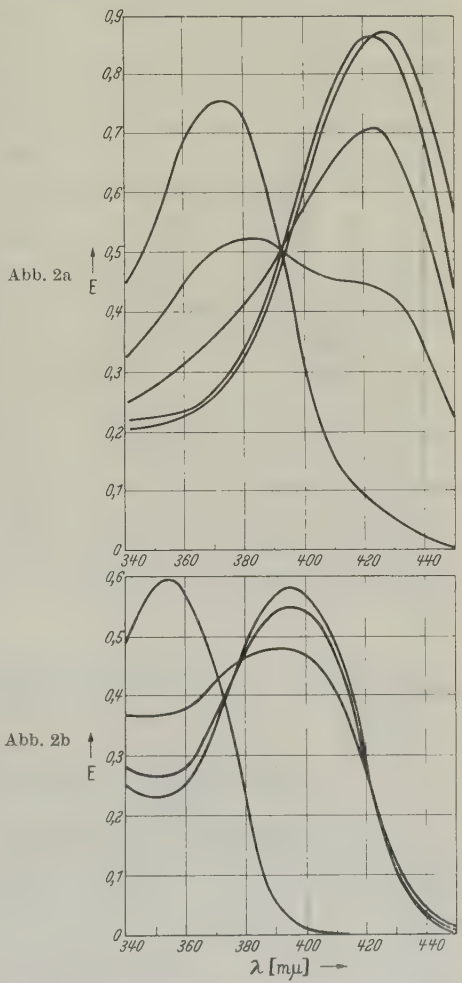


Abb. 2. Absorptionsspektren der Mischung von Zirkoniumperchlorat mit a) Myricetin bzw. b) Flavonol in 55%igem Methanol. Acidität: 0,8 Mol/l Perchlorsäure; konstante Ionenstärke: 0,1 Mol/l Lithiumperchlorat; Schichtdicke der Küvette: $D = 1{,}0$ cm

	Myricetin bzw. Flavonol	$Zr(ClO_4)_2$
A.	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	0 Mol/l
B.	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$ „
C.	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$ „
D.	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$17{,}5 \cdot 10^{-5}$ „
E.	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$350{,}0 \cdot 10^{-5}$ „

Abschnitt beschrieben, zur Ermittlung der Dissoziationskonstanten K_I, K_{II} und K_{III} herangezogen, mit den Ergebnissen der Tabellen 4 und 5.

$$\frac{[ZrM] \cdot [M]}{[ZrM_2]} = K_I\,; \quad \frac{[Zr] \cdot [M]}{[ZrM]} = K_{II}\,; \quad \frac{[Zr] \cdot [M]^2}{[ZrM_2]} = K_{III}\,; \quad K_I = K_{III}/K_{II}.$$

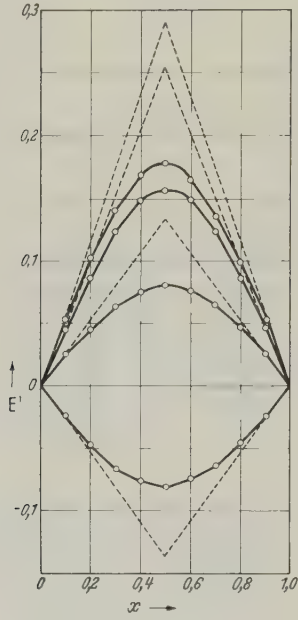


Abb. 3a

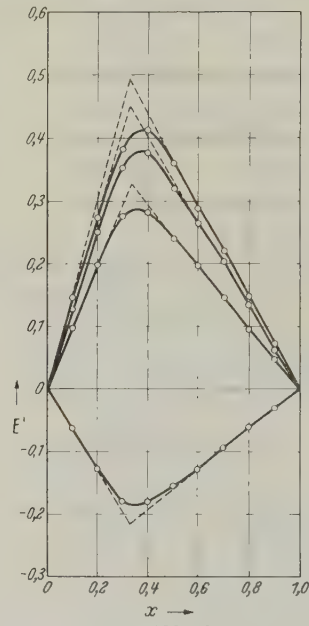


Abb. 3b

Abb. 3. Job-Diagramme von Myricetin-Zirkoniumperchlorat in 55% igem Methanol. Acidität: 0,8 Mol Perchlorsäure; konstante Ionenstärke: 0,1 Mol/l. Lithiumperchlorat; a) Schichtdicke der Küvette: D = 2,0 cm; $c_{Zr} + c_M = 14{,}0 \cdot 10^{-6}$ Mol/l; b) D = 0,02 cm; $c_{Zr} + c_M = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ Mol/l

Tabelle 4. *Molare Extinktionskoeffizienten ε_M und Dissoziationskonstanten (Job-Konstanten) K_{II} des 1 : 1-Komplexes ZrM*

λ [mμ]	ε_M		K_{II}	
	Methode: nach[4]	nach[9]	nach[4]	nach[9]
410	—	$1{,}59 \cdot 10^4$	—	$2{,}08 \cdot 10^{-6}$
425	$2{,}56 \cdot 10^4$	$2{,}19 \cdot 10^4$	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}08 \cdot 10^{-6}$
440	$2{,}18 \cdot 10^4$	$1{,}87 \cdot 10^4$	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}08 \cdot 10^{-6}$
370	—	$0{,}91 \cdot 10^4$	—	$1{,}99 \cdot 10^{-6}$

$K_{II} = (2{,}7 \pm 0{,}9) \cdot 10^{-6}$

Tabelle 5. *α- und K_{III}-Werte aus den Job-Diagrammen (Abb. 3b)*

λ [mμ]	E_m	E_s	α	K_{III}
410	0,370	0,457	0,194	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$
425	0,485	0,605	0,199	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$
440	0,410	0,516	0,205	$1{,}9 \cdot 10^{-8}$
370	0,232	0,290	0,200	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$

$K_{III} \sim 2 \cdot 10^{-8}$; $K_I \sim 7 \cdot 10^{-3}$

Zusammenfassung

Die Farbreaktion von Zirkoniumperchlorat mit Flavonol und Myricetin wurde nach der spektrophotometrischen Methode von P. Job untersucht. In 2 m-Perchlorsäure bilden beide Flavonole Chelate der stöchiometrischen Zusammensetzung 1 : 1 und 1 : 2. Angenäherte Werte für die Dissoziationskonstanten der 1. Stufe und die relativen Dissoziationskonstanten der 2. Stufe werden angegeben. Die Konstanten beider Verbindungen zeigen innerhalb der Fehlerbreite Übereinstimmung. Daraus wird geschlossen, daß auch im Myricetin die bevorzugte Stelle der Komplexbildung die ortho-Enolgruppe des Moleküls ist.

Literatur

[1] Alford, W. C., L. Shapiro and C. E. White: Analyt. Chemistry **23**, 1149 (1951); vgl. diese Z. **137**, 231 (1952/53). — [2] Connick, R. E., and W. H. Reas: J. Amer. chem. Soc. **73**, 1171 (1951); vgl. auch B. J. Thamer, and A. F. Voigt: J. Amer. chem. Soc. **73**, 3197 (1951). — [3] Grimaldi, F. S., and C. E. White: Analyt. Chemistry **25**, 1886 (1953); vgl. diese Z. **144**, 365 (1955). — [4] Heller, J., u. G. Schwarzenbach: Helv. chim. Acta **34**, 1876 (1951); vgl. auch diese Z. **139**, 338 (1953). — [5] Hörhammer, L., u. R. Hänsel: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **285/57**, 438 (1952); vgl. auch diese Z. **138**, 236 (1953). — [6] Hörhammer, L., u. R. Hänsel: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286/58**, 425 (1953); vgl. diese Z. **143**, 32 (1954); — [7] Hörhammer, L., R. Hänsel u. W. Hieber: Naturwissenschaften **41**, 529 (1954). — [8] Job, P.: Ann. Chimie (10) **9**, 113 (1928); (11) **6**, 97 (1936). — [9] Schaeppi, Y., u. W. D. Treadwell: Helv. chim. Acta **31**, 577 (1948); **34**, 797 (1951). — [10] Vosburgh, W. C., and G. R. Cooper: J. Amer. chem. Soc. **63**, 437 (1941).

Prof. Dr. L. Hörhammer, München 38, Menzingerstraße 67

Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis

Part I Palladium Complexes of some Anilic Acids

By

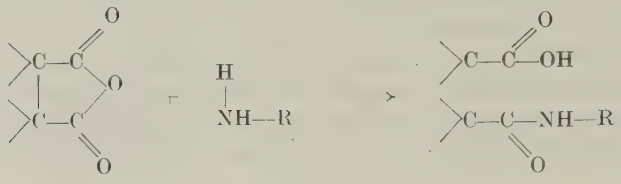
Sachindra Kumar Datta

With 1 figure in the text

(Eingegangen am 18. August 1955)

In our search for simpler organic compounds to be used as analytical reagents[3, 5] for metal ions, some anilic acids were prepared and their analytical behaviour was studied. These acids can easily be obtained by the interaction of the anhydrides of dibasic acids like, phthalic, succinic, maleic and camphoric anhydrides etc., with aromatic amines[2].

The anilic acids in general are very slightly soluble in water but they are readily soluble in alcohol and some are in dil. acetic acid, they may also be employed for analysis in the form of their sodium salts. In the present communication a few anilic acids have been prepared and their



analytical properties examined. Some of these acids produce colouration suitable for colorimetric work with metals like Hg(ous), Fe(ic), V and Au and gave quantitative precipitation of thorium and zirconium, within a certain range of p_H. It was further found that the anilic acids obtained from phthalic anhydride and aniline, p-toluidine and α-naphthylamine produced complexes with palladium and they could be used for the quantitative determination of this metal. It was of interest to note that ortho- and meta-substituted and nitro-anilic acids did not form any complex with palladium. These acids in alcoholic solutions or in aqueous solutions of their sodium salts produced quantitative precipitation of yellow or orange crystals of palladium complexes which could be estimated by direct weighing. The determination of palladium by these reagents have also been included in this paper.

Experimental

The preparation of anilic acids

These acids were prepared according to the method of AUWERS, OSWALD and THORPE[1], with little modifications in specific cases. Phthalic anhydride was dissolved in cold chloroform in order to remove any free phthalic acid present in it, which is insoluble. From the filtrate pure phthalic anhydride was obtained on evaporating the solvent and then it was recrystallised from dry benzene. A definite quantity of the anhydride (1 mol) was dissolved in hot benzene and to it was added a solution of the aromatic amine (1 mol) also in benzene. The mixture was refluxed for about one and a half hour. The anilic acid separated was filtered, washed with benzene and finally recrystallised from hot benzene. With the nitranilines, however, the reactions were carried out in chloroform solution to obtain better yields of anilic acids, m-nitranilic acid required 3 hours' heating. The nitranilic acids were washed with hot dil. hydrochloric acid (1:1) in order to free them from free nitranilines. These acids on dissolving in NaOH solution (dil.) produced deep orange coloured solutions, which were acidified with dil. acetic acid when they came out as pale yellow precipitate. Finally they were recrystallised from benzene. The amines used in the present work were: aniline, o- and p-toluidine, o-anisidine, m- and p-nitraniline and α-naphthylamine. The melting points and some properties of the anilic acids are recorded in Table 1.

Table 1
(Sp. denotes sparingly, b. water = boiling water, alc. = alcohol)

Serial no.	Phthalanilic acid from:	M.P. ° C	TAFEL'S colour tests (solid + conc. H_2SO_4 + $K_2Cr_2O_7$)		Nature of the compd.
			cold	warm	
AN-1	aniline	167	red	blue-violet	white prisms, sp. sol. in b. water, sol. in cold NaOH solution
AN-2	m-nitraniline	156	—	greenish-yellow.	yellow crystals, more sol. in b. water, sol. in cold NaOH solution
AN-3	p-nitraniline	197	brown	deep brown	yellowish-white fibrous crystals, more sol. in b. water, sol. in cold. dil. NaOH solution.
AN-4	o-toluidine	180	red	greenish-brown	white crystals, sp. sol. in b. water, sol. in hot NaOH solution.
AN-5	p-toluidine	201	violet	brown	,,
AN-6	o-anisidine	188	greenish	blue-grey	pinkish-white powder, sp. sol. in b. water, easily sol. in cold NaOH solution.
AN-7	α-naphthylamine	186	brown	brown	violet plates, less sol. in b. water, sol. in hot dil. NaOH solution.

Qualitative tests

Metal salt solutions. Molar stock solutions of soluble chlorides or nitrates of different metals (AnalaR) were prepared for qualitative tests with the reagents.

Sodium acetate-hydrochloric acid buffer solution. Buffer solutions of various p_H values were prepared by mixing different quantities of N HCl and N sodium acetate solutions.

Procedure

To one ml. of a salt solution was added two ml. of buffer-mixture and to it two ml. of the freshly prepared 1 p.c. alcoholic (80%) solution of the reagent was then added. Any colour change or precipitation, either in the cold or in the hot, was noted. The filtered and washed precipitate was decomposed by heating with acids and the presence or absence of the particular metal ion was detected by known methods. To test for the completeness of precipitation, an excess of the reagent was used for precipitation and the filtrate after washing was tested for the presence of the cation. The results are given in Table 2 (p. 262). The metals which do not respond to the action of these reagents are not shown.

Quantitative determination of palladium

1 p.c. alcoholic solutions of phthalanilic, p-tolyl phthalanilic and α-naphthylphthalanilic acids were prepared by dissolving them in 80% alcohol with the aid of heat. The sodium salt of α-naphthylanilic acid was prepared by dissolving it in

Table 2. *Qualitative tests for cations with the anilic acids*

Serial no. of the anilic acid.	Metal ion.	pH	Colour of the ppt. or solution (on boiling)	Nature of the ppt. or colour
AN-1	Hg(ous)	2.3	pink colour	becomes intense on boiling long.
	Fe(ic)	2.3	greenish-blue coln.	—
	Pd(ous)	3.1	golden-yellow, silky plates	Quantitative, sol. in mineral acids.
	Th	4.2	white ppt.	Quantitative.
	Zr	4.2	,,	,,
	Au	3.1	blue-violet	perhaps reduced.
	Mo	3.1	greenish-yellow coln.	—
AN-2	Fe(ic)	2.3	brown coln.	—
	Pd(ous)	3.1	yellowish-green soln.	—
	Th	4.2	yellow ppt.	Quantitative.
	Zr	4.2	yellowish-white ppt.	,,
AN-3	Fe(ic)	2.3	orange coln.	—
	Th	4.2	pale-yellow ppt.	Quantitative.
	Zr	4.2	,,	,,
AN-4	Hg(ous)	2.3	orange coln.	Colorimetric.
	Fe(ic)	2.3	brown turbidity	—
	Th	4.2	white ppt.	almost quantitative.
	Zr	4.2	,,	Quantitative.
	Au	3.1	pale-pink	reduced
	Mo	3.1	pale greenish-yellow	—
AN-5	Hg(ous)	2.3	yellow coln.	—
	Fe(ic)	2.3	red-brown coln.	—
	Pd(ous)	3.1	yellow crystalline ppt.	Quantitative.
	Th	4.2	white ppt.	almost quantitative.
	Zr	4.2	,,	,,
	V	3.1	pink coln.	Colorimetric.
	Au	3.1	red coln.	,,
	Mo	3.1	pale greenish-yellow coln.	—
AN-6	Fe(ic)	2.3	red coln.	Colorimetric.
	Th	4.2	white ppt.	Quantitative.
	Zr	4.2	,,	,,
	V	3.1	orange coln.	deep red on standing.
	Au	3.1	red. coln.	becomes paler on standing.
AN-7	Hg(ous)	2.3	orange coln.	Colorimetric.
	Fe(ic)	2.3	blue-violet coln.	,,
	Pd(ous)	3.1	orange crystals	Quantitative.
	Th	4.2	white ppt.	,,
	Zr	4.2	,,	,,
	V	3.1	blue coln.	—
	Au	3.1	black-violet ppt.	reduction.
	Mo	3.1	yellow coln.	—

1 N NaOH solution by boiling. The solution was filtered hot and the filtrate cooled in ice. The sodium salt soon separated in the form of white crystals. It was filtered and washed with ice cold water. The other two acids were dissolved separately in cold dil. NaOH, the solutions were neutralised with dil. acetic acid and filtered.

Analytical Procedure

A known volume of standard palladium solution (p_H 3.1) was heated to boiling, to this was stirred in a 1 p.c. solution of the sodium salt of the free acids or 1 p.c. solution of the free acids in alcohol, till a slight excess had been added. The mixture was digested on a water bath for 5 minutes and then was allowed to stand overnight. The orange or yellow coloured crystalline precipitates were filtered through a weighed sintered crucible, washed first with hot alcohol several times to remove the excess of the reagents and with hot water till the filtrate was free from Cl^-- and SO_4^{2-}-ions and finally with alcohol and then dried in an electric oven between temperature 115—120° C to a constant weight. The complexes are quite stable to such high temperature. Some of the representative data of analysis are given in Table 4 (p. 264).

Table 3. *Analysis of the palladium salt of phthalanilic acids from aniline, p-toluidine and α-naphthylamine*

A. By ignition method

Serial no. of the reagent	Temperature of drying. ° C	Weight of Pd-complex g.	Pd found on ignition g.	Pd calc from complex g.
AN-1	110	0.0240	0.0040	0.0043
	115	0.0431	0.0074	0.0078
	120	0.0312	0.0053	0.0056
AN-5	110	0.0305	0.0051	0.0053
	115	0.0512	0.0084	0.0088
	120	0.0415	0.0069	0.0072
AN-7	110	0.0213	0.0031	0.0033
	115	0.0320	0.0046	0.0049
	120	0.0442	0.0065	0.0068

B. By dimethyl glyoxime method

Serial no. of the reagent.	Temp. of drying. ° C	Pd-salt of anilic acid g.	Pd-salt of di-methyl-glyoxime g.	Pd found in the salt of	
				anilic acid g.	di-methyl-glyoxime g.
AN-1	110	0.0313	0.0174	0.0057	0.0055
	115	0.0510	0.0284	0.0092	0.0090
	120	0.0212	0.0111	0.0038	0.0035
AN-5	110	0.0414	0.0215	0.0071	0.0068
	110	0.0420	0.0224	0.0073	0.0071
	110	0.0205	0.0104	0.0035	0.0033
AN-7	110	0.0522	0.0253	0.0081	0.0080
	110	0.0341	0.0167	0.0053	0.0053
	115	0.0332	0.0161	0.0051	0.0051

Table 4. *Determination of palladium by the three anilic acids*

Serial no. of the reagent.	Pd-taken g.	Solution of reagent in	Weight of Pd-salt g.	Wt. of Pd calc. from salt g.	Pd obtd. by ignition g.
AN-1	0.0106	alcohol	0.0569	0.0103	0.0102
	0.0053	,,	0.0282	0.0051	0.0049
	0.0106	Na-salt in water	0.0575	0.0104	0.0102
	0.0053	,,	0.0287	0.0052	0.0050
AN-5	0.0106	alcohol	0.0603	0.0104	0.0102
	0.0159	,,	0.0827	0.0156	0.0155
	0.0106	Na-salt	0.0609	0.0105	0.0104
	0.0159	,,	0.0829	0.0156	0.0156
AN-7	0.0106	alcohol	0.0693	0.0107	0.0105
	0.0133	,,	0.0854	0.0132	0.0130
	0.0106	Na-salt	0.0680	0.0105	0.0105
	0.0133	,,	0.0848	0.0131	0.0130

Table 5. *Effect of* p_H *upon precipitation of palladium*
Palladium taken = 0.0106 g

p_H	Phthalanilic acid		p-Tolyl phthalanilic acid		α-Naphthyl phthalanilic acid	
	Pd-salt g.	Pd found g.	Pd-salt g.	Pd found g.	Pd-salt g.	Pd found g.
1.8	0.0453	0.0082	0.0499	0.0086	0.0563	0.0087
2	0.0531	0.0096	0.0580	0.0100	0.0660	0.0102
2.7	0.0564	0.0102	0.0609	0.0105	0.0693	0.0107
3	0.0580	0.0105	0.0615	0.0106	0.0699	0.0108
3.6	0.0591	0.0107	0.0614	0.0106	0.0692	0.0107
4.2	0.0593	0.0107	0.0621	0.0107	0.0698	0.0108
4.6	0.0575	0.0104	0.0614	0.0106	0.0686	0.0106

Table 6. *Determination of palladium in presence of foreign ions*
Palladium taken = 0,0133 g

Ion added	Amount g.	AN-1		AN-5		AN-7	
		Pd-salt g.	Pd found g.	Pd-salt g.	Pd found g.	Pd-salt g.	Pd found g.
Cu	0.0213	0.0736	0.0135	0.0789	0.0136	0.0867	0.0134
Al	0.0126	0.0719	0.0130	0.0766	0.0132	0.0847	0.0131
Ca	0.0303	0.0730	0.0132	0.0756	0.0131	0.0842	0.0130
Ba	0.0137	0.0724	0.0131	0.07558	0.0130	0.0846	0.0131
Sr	0.0210	0.0718	0.0130	0.0754	0.0130	0.0842	0.0131
Zn	0.0192	0.0728	0.0132	0.0771	0.0133	0.0854	0.0132
Mg	0.0151	0.0722	0.0131	0.0754	0.0130	0.0861	0.0133
*Ni	0.0132	0.0752	0.0136	0.0783	0.0135	0.0874	0.0135
*Co	0.0211	0.0757	0.0137	0.0789	0.0136	0.0880	0.0136
*U	0.0217	0.0755	0.0137	0.0795	0.0137	0.0873	0.0135
Pt	0.0312	0.0701	0.0134	0.0759	0.0131	0.0854	0.0132

* Indicates double precipitation

Composition of the Palladium complexes

A weighed quantity of the palladium salt was ignited in a platinum crucible first with a small flame carefully, so that no vigorous evolution of fumes occurred which may carry away a slight amount of metal, the ignition was completed over a MÉKER burner. The residue was cooled and weighed as metal. The palladium content of the salt was also determined by decomposing a weighed quantity of the Pd-salt with hot conc. hydrochloric acid[4]. The solution was diluted with water and filtered from the insoluble residue and washed with water. Palladium was reprecipitated from the filtrate by a 1 p.c. HCl solution of dimethyl glyoxime. The precipitate was filtered washed and dried as before and weighed as $Pd(C_4H_4N_7O_2)_2$ in the usual manner[2]. The results indicated in Table 3 and 4, suggest that the palladium salt of the above acids may be represented by the following formula:

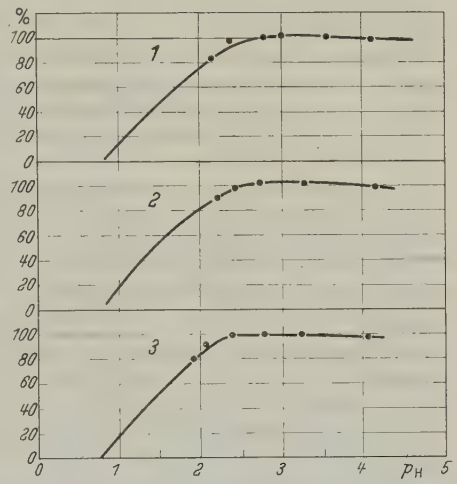
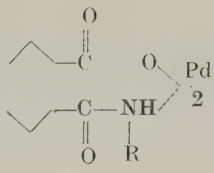


Fig. 1. Effect of p_H on precipitation of palladium with anilic acids. *1* Palladium chloride 0.0212 M, with phthalanilic acid; *2* Palladium chloride 0.0212 M, with p-tolyl phthalanilic acid; *3* Palladium chloride 0.0212 M, with *α*-naphthyl phthalanilic acid



(where, R = phenyl or naphthyl radical).

Effect of hydrogen ion concentration

In order to study the effect of p_H of the solution upon the precipitation of palladium, estimations were carried out in solutions having different p_H values, adjusted by the addition of buffer solutions, with 1 p.c. alcoholic solution of the reagents by the similar procedure described. The precipitates were similarly filtered washed and dried at 110° C to a constant weight. The effects of p_H are recorded in table 5 and illustrated in fig. 1. It is observed that below p_H 2, the precipitation is incomplete with all the reagents and the optimum p_H for the precipitation is around 3 to 4.5.

Separation of palladium from foreign ions

These acids may be used for the estimation of palladium in presence of a large number of metal ions, like Cu, Al, Zn, Ca, Ba, Sr, Mg, Co, Ni, U, Pt etc. Co, Ni and U required double precipitations for their complete separation from Pd, other metals may be removed by single precipitation, but iron, thorium and zirconium contaminate the Pd precipitate, which could not be freed even by double precipitations. This is illustrated by the data shown in Table 6 (p. 265). Standard solutions of these metal salts were used along with solutions of Pd and their metal contents determined by standard methods.

Summary

Analytical behaviour of seven anilic acids, prepared from phthalic anhydride and the aromatic amines like aniline, toluidine, etc., towards various metallic ions have been studied. Most of these give quantitative precipitation of thorium and zirconium in acid solutions. Some exhibited specific colouration, suitable for colorimetric estimations, with metals like iron, mercury(ous), vanadium etc. Three anilic acids, namely, phthalanilic, p-tolylphthalanic and α-naphthylphthalanilic acids, have been successfully utilised for the quantitative determination of palladium by direct weighing method, within p_H ranges from 2 to 4.5. They form beautiful crystalline orange or yellow palladium-complexes. It was interesting to note that the nitranilic acids or the ortho- and meta-substituted acids did not form any salt with palladium. Of the three acids studied, α-naphthylanilic acid was found to be the best. Palladium may be separated from a number of foreign ions, like, Cu, Ca, Ba, Sr, Zn, Mg, Co, Ni etc., but metals like, Fe(ic), Th and Zr interfere.

The author's sincerest thanks are due to Dr. S. S. Guha Sircar for his kind advice and useful criticisms. He is also thankful to Dr. A. K. Ghosal, the Principal of the College and Prof. D. N. Das Gupta for their kind encouragement and providing all laboratory facilities and to Mr. G. Banerjee for his kind suggestions.

References

[1] Auwers, K., A. Oswald and J. F. Thorpe: Lieb. Ann. Chem. **285**, 229 (1895). — [2] Beamish, F. E., and M. Scott: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 460 (1937); cf. Z. analyt. Chem. **122**, 374 (1941). — [3] Datta, S. K.: J. Ind. chem. Soc. **30**, 568 (1953); **32**, (in press) (1955). — [4] Datta, S. K.: J. Indian. chem. Soc. **32**, (accepted) (1955). — [5] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **31**, 149, 397, 773, 929 (1954); **32**, 231 (1955); Anal. chim. Acta **12**, 38 (1955).

Sachindra Kumar Datta, M. Sc., A. M. I. E. T., Lecturer in Chemistry, Chemical Laboratory, Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis

Part II. Determination of Thorium with some Anilic Acids

By
Sachindra Kumar Datta

(Eingegangen am 6. September 1955)

A large number of organic substances have recently been used by the author for the gravimetric and volumetric determinations of thorium[3] and some of them were found most suitable precipitating agents for this metal[4, 5]. In part I of this series, the analytical behaviour of some anilic acids prepared from phthalic anhydride and various aromatic amines were studied and some were employed for the direct determination of palladium[2]. It was further found that some acids gave quantitative precipitation of thorium and zirconium. The detail procedures for the estimation of thorium with some anilic acids have been described in this paper. For analysis, these acids may be employed in 50% alcoholic solution or in the form of their sodium salts, as they are very sparingly soluble in water. Thorium may be separated with some from a number of common metals, like copper, aluminium, chromium, calcium, barium, strontium, cobalt, nickel, titanium and uranium and also from the cerite earths. Iron contaminates the thorium precipitate, which, however, may be considerably removed by double precipitation or by adding an excess of the reagent which forms a soluble complex of iron on boiling. But thorium could not be separated from zirconium by these reagents, as the latter is precipitated almost within the same p_H range as the former. Extraction of thorium from monazite sand has also been effected by some of these acids with success.

Experimental

Preparation of the Reagents. The anilic acids from phthalic anhydride and aniline, o-and p-toluidine, m- and p-nitraniline, o-anisidine and α-naphthylamine were prepared by the methods described in part I of this paper.

Solutions of the Reagents. 1% solution of the reagents in 50% alcohol was prepared with the aid of heat. The anilic acids were also dissolved in 1 N NaOH solution and to this was added 1 N acetic acid till a slight acidity was obtained. The free acids did not separate at such acidity. These solutions were filtered and used also for the determination of thorium.

Thorium and other Salt Solutions. Stock solutions of pure thorium nitrate, cerium nitrate and lanthanum nitrate (all Mercks reagent grade) were prepared and their earth contents were determined by standard methods. Stock solutions of other metals were similarly prepared and the metals determined by usual procedures.

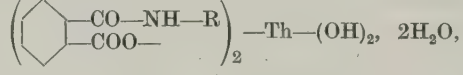
Monazite Extracts. A sample of Indian monazite was digested with conc. sulphuric acid according to the method of RAO[6] for 3 hours and then the mass was extracted with ice-cold water. The rare-earths were precipitated from this solution by oxalic acid as oxalates, which were then converted to the nitrates by fuming nitric acid and diluted with water to a definite volume.

Preparation and Properties of the Thorium Salts of Anilic Acids

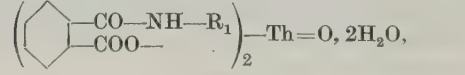
A 1% solution of anilic acids in alcohol was added to a hot thorium-nitrate solution, at once a flocculent precipitate appeared which on constant stirring became coarser and collected at the bottom of the beaker; addition of a little ammonium acetate improved the quality of the precipitate. The m-nitro anilic acid gave a yellow coloured precipitate and p-nitroanilic acid produced a yellowish-white precipitate, while the salts obtained from other anilic acids were all white in colour. The precipitates were filtered, washed with hot water and then with 50% alcohol. The thorium salts are insoluble in diluted acetic acid, but are readily soluble in diluted mineral acids and decomposed on boiling. They are highly soluble in cold ammonium carbonate solution.

Composition of the Thorium Salts

A quantity of the thorium salt prepared as above and dried at 110 to 115° C, was ignited to thoria in a platinum crucible to a constant weight and from the per cent of thoria obtained, it appears that the thorium salts of anilic acids other than the nitranilic acids and those of the nitranilic acids have slightly different compositions and they may be represented by the formula I and II respectively:



I



II

where, R = phenyl or naphthyl radical,
R_1 = nitro-phenyl.

As these salts are all basic in nature, the possibility of determining thorium by direct weighing of the salts, is ruled out.

Solubility of the Thorium Salts in Water

The washed thorium salts were dried at 110—115° C in an electric oven to a constant weight. 0,5 g. of the salt was added to 500 ml. water and digested for several hours at 40° C. The suspension was allowed to settle for 6 hours at the same temperature and then 50 ml. of the supernatant liquid was removed with a cotton tipped pipet to a weighed platinum crucible and evaporated to dryness upon a water bath and finally dried at 110—115° C and weighed. 5 ml. of conc.

hydrochloric acid was then added to the content of the crucible and again evaporated to dryness. The mass was extracted with 15 ml. of water and tested for the presence of thorium by various reagents. The results have been indicated in Table 1.

Table 1

Serial no.	Th-salt of Phthalanilic Acid from:	Solubility g./litre	Tests for the Presence of Thorium	
			Reagents	Observation
AN-1	Aniline	2.1	Alizarin-S	pink colouration
AN-2	m-nitro aniline	1.5	,,	very faint pink coln.
AN-3	p-nitro aniline	1.3	,,	,,
AN-4	o-toluidine	2.5	,,	pink coln.
AN-5	p-toluidine	2.2	,,	,,
AN-6	o-anisidine	1.0	Spadns[1]	faint bluish-violet coln.
AN-7	α-naphthylamine	0.5	,,	faint bluish-violet coln.

No great accuracy is claimed for these results, however, it is believed that they give at least a comparative idea of the approximate order of magnitude for their solubility. It is seen that the thorium salts of the anilic acids obtained from aniline, o-toluidine, and p-toluidine are slightly soluble in water and others may be considered as practically insoluble.

Solubility of Thorium Salts in Organic Solvents

In order to examine the possibility of extracting the thorium salts of anilic acids by organic solvents, from solutions having foreign ions, these salts were tested for their solubilities in different organic solvents. The results have been shown in Table 2.

Table 2. *Solubility Tests of Thorium Salts in Organic Solvents*

Solvents: Th-salts of	Alcohol	Ether	Benzene	Toluene	Chloroform
AN-1	soluble	insoluble	sol. in hot	insol.	sol.
AN-2	sp. sol.	sp. sol.	,,	sp. sol.	,,
AN-3	,,	,,	,,	,,	,,
AN-4	sol.	insol.	,,	insol.	,,
AN-5	,,	,,	,,	,,	,,
AN-6	,,	,,	insol.	,,	,,
AN-7	,,	,,	,,	,,	,,

	Acetone	Ethylacetate	Amylacetate	Carbontetrachloride
AN-1	highly sol.	sol. in hot.	insol.	insol.
AN-2	insol.	sol.	highly sol.	,,
AN-3	,,	,,	sol.	,,
AN-4	sol.	sp. sol.	insol.	,,
AN-5	,,	,,	,,	,,
AN-6	,,	,,	,,	,,
AN-7	sp. sol.	insol.	,,	,,

About 0.5 g. of the freshly precipitated, thoroughly washed thorium salt was dried over sulphuric acid in a vacuum desiccator for 5 days and then shaken with about 40 ml. of the solvent, the solution filtered and the solvent evaporated for any residue.

Analytical Procedure for the Determination of Thorium

A measured quantity of the standard thorium nitrate solution was taken in a 250 ml. beaker, neutralised to congo red and diluted to 50 ml. The solution was warmed to about 60° C and to it was added 5 ml. of 2% solution of ammonium chloride followed by a 1% solution of the reagent in 50% alcohol, in slight excess. At once a flocculent precipitate formed which on constant stirring became granular and collected towards the centre of the beaker. When a solution of the reagent in acetic acid as prepared under "solution of reagents", was used for precipitation, the precipitate appeared in the cold and was coarser even without the addition of ammonium chloride. The precipitate was then filtered, washed with hot water till it was freed from chloride ions and then with 50% alcohol. It was partially dried and ignited to the oxide to a constant weight. The precipitates of thorium with nitranilic acids were obtained with greater ease and became uniformly coarse. Some of the representative results are shown in Table 3.

Table 3.

(a) Determination of Thorium with Anilic Acids, AN-1, AN-4, AN-5, AN-6 and AN-7

ThO_2 taken g.	ThO_2 found by				
	AN-1 in g.	AN-4 in g.	AN-5 in g.	AN-6 in g.	AN-7 in g.
0.0426	0.0405	0.0400	0.0403	0.0421	0.0425
0.0390	0.0370	0.0364	0.0368	0.0391	0.0393
0.0284	0.0264	0.0263	0.0264	0.0282	0.0284
0.0213	0.0196	0.0196	0.0199	0.0210	0.0214
0.0142	0.0120	0.0117	0.0121	0.0145	0.0143
0.0106	0.0086	0.0082	0.0085	0.0105	0.0106
0.0071	—	—	—	0.0069	0.0068
0.0036	—	—	—	0.0032	0.0033

(b) Determination with Nitranilic Acids

ThO_2 taken g.	ThO_2 found by			
	AN-2 in g.	diff.	AN-3 in g.	diff.
0.0426	0.0425	— 0.0001	0.0424	— 0.0002
0.0390	0.0392	+ 0.0002	0.0391	+ 0.0001
0.0284	0.0286	+ 0.0002	0.0284	± 0.0000
0.0213	0.0214	+ 0.0001	0.0212	— 0.0001
0.0142	0.0145	+ 0.0003	0.0144	+ 0.0002
0.0106	0.0108	+ 0.0002	0.0106	± 0.0000
0.0071	0.0073	+ 0.0002	0.0069	— 0.0002
0.0036	0.0034	— 0.0002	0.0032	— 0.0004

Effect of Hydrogen Ion Concentration

To study the effect of acidity on the precipitation of thorium by these reagents, the solutions having different p_H values were prepared with the help of buffer mixture and thorium was estimated from such solutions

with all the reagents. It was observed that the nitranilic acids completely precipitated thorium from solutions having lower p_H values whereas the other acids required comparatively higher p_H for such precipitation and hence are less effective thorium precipitating agents than the former. This will be evident from the results embodied in table 4. It was further found that anilic acids from aniline and toluidine are not suitable for the determination of thorium in any p_H, and this is probably due to the high solubility of their thorium salts in water.

Table 4. *Study of Precipitation at Different p_H Values*
ThO_2 taken = 0.0142 g

p_H ThO_2 found by	1.8 g.	2 g.	2.7 g.	3 g.	3.6 g.	4.2 g.	4.6 g.
AN-1	0.0036	0.0059	0.0102	0.0110	0.0120	0.0122	0.0121
AN-2	0.0104	0.0132	0.0140	0.0143	0.0143	0.0144	0.0142
AN-3	0.0100	0.0129	0.0138	0.0140	0.0142	0.0141	0.0141
AN-4	0.0034	0.0063	0.0101	0.0112	0.0122	0.0123	0.0122
AN-5	0.0028	0.0057	0.0103	0.0109	0.0119	0.0124	0.0124
AN-6	0.0098	0.0123	0.0130	0.0139	0.0141	0 0140	0.0142
AN-7	0.0101	0.0129	0.0134	0.0140	0.0140	0.0142	0.0143

Separation of Thorium from Mixtures of Rare Earths

Aliquot quantity of standard cerium and lanthanum nitrate solutions were mixed with a definite quantity of thorium solution, the p_H was adjusted between 3 to 2.6 and the estimation of thorium was carried out as before with nitranilic acids and the anilic acids prepared from o-anisidine and α-naphthylamine. Other acids were not employed, being insuitable. The results are recorded in Table 5.

It is seen from the table 5 that m-nitranilic and p-nitranilic acids may separate thorium from mixtures of cerite earths having thoria—rare

Table 5. *Separation of Thorium from Cerite Earths*
ThO_2 taken = 0.0142 g

CeO_2 added g.	LaO_3 added g.	Thoria-earth oxide ratio, (approx)	ThO_2 found by			
			AN-2 g.	AN-3 g.	AN-6 g.	AN-7 g.
0.0276	—	1:2	0.0141	0.0142	0.0142	0.0140
0.0552	0.0304	1:6	0.0142	0.0143	0.0143	0.0142
0.1104	0.0304	1:10	0.0141	0.0140	0.0143	0.0144
0.1104	0.0608	1:12	0.0143	0.0144	0.0144	0.0142
0.1104	0.0912	1:14	0.0144	0.0146	0.0145	0.0146
0.1104	0.1216	1:16	0.0144	0.0148	0.0148	0.0146
0.1380	0.1216	1:18	0.0145	0.0148	0.0150	0.0149
0.1656	0.1216	1:20	0.0148	—	—	—

earth oxide ratio upto 1 : 20 and 1 : 18 respectively, by single precipitation, the corresponding ratio for α-naphthylamine compounds is 1 : 18. It is clear therefore, that of all the anilic acids studied, m-nitranilic acid is the best analytical reagent for thorium.

Determination of Thorium in Presence of Various Metals

Thorium may be estimated by the anilic acids obtained from m-nitroaniline, o-anisidine and α-naphthylamine, from solutions containing various metal ions, like Ca, Ba, Sr, Al, Zn, Mg, etc. by single precipitation. Co, Ni and U require double precipitations as a slight amount of them are retained by the thorium precipitate. The estimations were carried out by applying the same procedure, the p_H was maintained between 3 and 3.6, in which the separation was complete. For the separation of iron, a four fold excess of the reagent was added to the hot solution, the mixture was boiled for 15 min, cooled and filtered. Iron was retained in solution, probably as a soluble complex. Zirconium, however, could not be separated from thorium. Some of the selected results have been shown in Table 6.

Table 6. *Separation of Thorium from Foreign Ions with AN-2, AN-3, AN-6, AN-7*
ThO_2 taken = 0.0106 g

Metal added	amount g.	g. ThO_2 found by			
		AN-2	AN-3	AN-6	AN-7
Aluminium	0.0126	0.0104	0.0105	0.0104	0.0107
Calcium	0.0303	0.0106	0.0107	0.0104	0.0103
Barium	0.0137	0.0105	0.0108	0.0106	0.0105
Strontium	0.0210	0.0107	0.0106	0.0108	0.0104
Zinc	0.0192	0.0109	0.0108	0.0107	0.0108
Magnesium	0.0151	0.0106	0.0107	0.0108	0.0106
*Nickel	0.0132	0.0108	0.0106	0.0108	0.0109
*Cobalt	0.0211	0.0109	0.0109	0.0108	0.0108
Titanium	0.0312	0.0104	0.0107	0.0108	0.0107
*Uranium	0.0217	0.0108	0.0110	0.0108	0.0109

* indicates double precipitation.

Extraction of Thorium from Indian Monazite Sand

The nitranilic acids and the anilic acids from o-anisidine and α-naphthylamine were used for the extraction of thorium from the acid extract of monazite. The precipitation was carried out as before, the precipitate was washed several times with water in order to remove the adhering cerite earths completely, and ignited to the oxide. The estimation was carried out with phenylacetic acid[5], a standard reagent for thorium, side by side in order to compare the results. Some of the representative data have been entered in Table 7.

Table 7. *Extraction of Thorium from Monazite Sand*

Weight of the sample g.	AN-2		AN-3		AN-6		AN-7	
	ThO_2 obtd. g.	% ThO_2	ThO_2 obtd. g,	% ThO_2	ThO_2 obtd. g.	% Th_2O	ThO_2 obtd. g.	% ThO_2
1.3250	0.0968	7.30	0.0969	7.31	0.0969	7.31	0.0966	7.29
1.5031	0.1098	7.31	0.1102	7.32	0.1101	7.32	0.1100	7.32
1.1232	0.0822	7.32	0.0819	7.30	0.0821	7.31	0.0820	7.30

With phenyl acetic acid

Weight of the sample g.	Weight of thoria obtained g.	% ThO_2
1.3250	0.0970	7.32
1.5031	0.1099	7.31
1.1232	0.0821	7.31

Summary

Of the seven anilic acids from phthalic anhydride and aromatic amines studied, only four, namely o- and p-nitranilic acids and those from o-anisidine and α-naphthylamine, were found suitable as analytical reagents for thorium, of these again, m-nitranilic acid was the most effective. Introduction of nitro and methoxy group in the amine-ring of the anilic acid enhances its thorium-precipitating action. The p_H range for the complete precipitation of thorium with nitranilic acids is 2.7 to 4.6, whereas the same with others is round about 3 to 4.6. Separation of thorium from the cerite earths were attempted with all the acids, but the four only as mentioned above were found useful. These four acids were also successfully utilised for the separation of thorium from foreign ions and monazite extract. Zirconium could not be separated from thorium with any of these reagents.

Acknowledgements

The author takes this opportunity of thanking Dr. S. S. Guha-Sircar for his kind advice and Dr. A. K. Ghosal and Prof. D. N. Dasgupta of this College for their kind encouragement and giving laboratory facilities for work.

References

[1] Banerjee, G.: Naturwissenschaften **7**, 177 (1955). — [2] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. in press. — [3] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **31**, 149, 397, 773, 779, 929 (1954); **32**, 167, 231 (1955). — [4] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **31**, 397 (1954). — [5] Datta, S. K., and G. Banerjee: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 38 (1955). — [6] Rao, R.: J. Indian chem. Soc. **27**, 458 (1950).

Sachindra Kumar Datta, Chemical Laboratory, Darjeeling Govt. College, Darjeeling, India

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe

Chlor, Brom, Jod. *Für die potentiometrische Chloridbestimmung* eignet sich nach H. B. Jones und H. Baum[1] der *automatische Beckman-Titrator*, wenn als Bezugselektrode die Silberchloridelektrode nach R. P. Yeck und G. H. Kissin[2] verwendet wird. Bei Titration mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und einer üblichen Silber-Indicatorelektrode wird eine Genauigkeit von 0,1% und besser erreicht. Die Titrationsdauer beträgt etwa 2 min. Die Reproduzierbarkeit des Endproduktes hängt von der vollständigen Entfernung der Peroxyde, dem Einhalten eines konstanten p_H-Wertes (optimal p_H 2,0) und einer annähernd konstanten Salzkonzentration ab. Die Methode wurde zur *Chlorbestimmung in organischen Substanzen* nach Aufschluß in der Parr-Bombe bei Serienanalysen mit Erfolg angewendet. K. Brodersen

Eine Doppelkammerelektrode zur spektrochemischen Bestimmung von Chlor und anderen Halogenen beschreiben L. H. de Paiva Azevedo, A. W. Specht und R. S. Harner[3]. Sie gehen dabei von der Überlegung aus, daß die Halogene durch die Bandenspektren ihrer Verbindungen mit Erdalkalien nachgewiesen werden sollen. Hierbei besteht die Schwierigkeit, daß die Halogene aus den üblichen angebohrten Elektroden im Bogen schon entweichen, bevor nennenswerte Mengen der Erdalkalien verdampft sind. Um z. B. die CaCl-Banden zu erhalten, müssen selbstverständlich Ca und Cl gleichzeitig im Bogen vorhanden sein und dort reagieren. Die Verff. setzen deshalb die untere Elektrode aus zwei Teilen zusammen. Und zwar bohren sie einen Graphitstift von 7,9 mm ⌀ in einer lichten Weite von 5,5 mm ⌀ 12 mm tief aus. In die Tiefe dieser Bohrung wird die halogenhaltige Substanz 5 mm hoch eingefüllt. Dann wird die Bohrung mit einem Graphitstopfen verschlossen, der eine sehr dünne achsiale Bohrung hat, durch welche das bei hoher Temperatur freiwerdende Halogengas hindurchdringen kann. Die obere Seite des Stopfens ist wiederum 4 mm weit aufgebohrt; sie dient als obere Elektrodenkammer und enthält pulverisiertes Erdalkali, welches in der Hitze der Bogenentladung mit dem Halogen reagiert und nun das Bandenspektrum des Erdalkalihalogenids emittiert. Die Anregung erfolgt im Gleichstrombogen bei 220 V, 24 A. Die Doppelkammerelektrode ist Anode. Die zugespitzte obere Elektrode von 3,2 mm ⌀ ist Kathode.
J. van Calker

Die quantitative Trennung von Chlorid, Bromid und Jodid läßt sich durch Ionenaustauschchromatographie nach R. C. de Geiso, W. Rieman III und S. Lindenbaum[4] ohne Schwierigkeit in nur 3 Std ausführen. Es wird Dowex 1-X 10 (100 bis 200 mesh) in Nitrat-Form in Säulen von 3,4 cm^2 Querschnitt und 6,7 cm Länge (A) oder 3,7 cm^2 Querschnitt und 7,4 cm Länge (B) verwendet. Die Bestimmung des Chlorids und Bromids erfolgt potentiometrisch mit Silbernitrat gegen eine Silberelektrode, und das Jodid wird potentiometrisch gegen eine Platinelektrode mit Ammoniumcer(IV)-sulfat titriert. Wegen des Gehaltes des zum Eluieren zu verwendenden Natriumnitrates an Nitrit wird bei der Jodtitration 1 g Amidosulfonsäure zur Zerstörung des Nitrits zugefügt. — *Arbeitsvorschrift.* Proben von Halogenidmischungen, die nicht mehr als 2,6 mval von jedem Halogenid enthalten,

[1] Analyt. Chemistry **27**, 99—100 (1955). Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa.
[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 692 (1945).
[3] Spectrochim. Acta **6**, 331—333 (1954). U.S. Geol. Survey, Washington, D.C.
[4] Analyt. Chemistry **26**, 1840—1841 (1954). Rutgers Univ., New Brunswick, N.J.

werden abgewogen und in etwa 2 ml 0,5 m Natriumnitratlösung gelöst. Diese Lösung wird sorgfältig auf die Säule gebracht, die zuvor mit 0,5 m Natriumnitratlösung durchgespült ist. Man läßt die Lösung einige Millimeter tief in die Austauscherschicht eindringen und spült mit einigen ml Nitratlösung nach. Dann läßt man 0,5 m Natriumnitratlösung mit einer Geschwindigkeit von 1,0 ml/min durchlaufen, bis 55 ml (A) oder 70 ml (B) in einem Meßzylinder gesammelt sind. Dann wird mit derselben Geschwindigkeit 2,0 m Natriumnitratlösung durch die Säule geschickt. Die zweite Fraktion des Durchlaufes (55 ml bei A bzw. 70 ml bei B) wird ebenfalls in einem Meßzylinder gesammelt. Die dritte Fraktion von 260 bzw. 330 ml wird analog gesammelt. Schließlich läßt man 100 ml 0,5 m Natriumnitratlösung durch die Säule laufen, um sie für die nächste Trennung vorzubereiten. Diese Lösung wird verworfen. Die Fraktionen enthalten nacheinander das Chlorid, das Bromid und das Jodid. Die Elutionskurve ist im Original einzusehen. Der Fehler beträgt $\pm$ 0,09% bezogen auf den Gesamtgehalt an Halogenid bei etwa gleich großen Mengen an einzelnem Halogenid. Bei sehr kleinen Mengen neben großen Beträgen der anderen Halogenide ist der Fehler etwa 0,02% bezogen auf den Gesamtgehalt.

R. Klement

F. Lachiver[1] stellte eingehende *kinetische Untersuchungen über die durch Jod katalysierte Cer(IV)-sulfat-Arsenigsäurereaktion* an. Aus den Ergebnissen werden folgende Bedingungen abgeleitet, um bei der Mikrojodbestimmung die größte Empfindlichkeit zu erreichen. Als Ausgangslösung dient eine 0,00909 n Cer(IV)-sulfatlösung. Man mißt bei 440 mμ nach 10 oder 20 min je nach der vorhandenen Jodmenge und der Temperatur. Die Konzentration an Chlor- und Brom-Ionen soll 0,5—1 mg/ml, die an H^+-Ionen 0,5 n betragen. Die Temperatur muß während der Messung konstant bleiben: für Mengen von 0,005—0,2 μg Jod werden 35° C, für größere Mengen 25° C empfohlen. Die besten Werte werden mit 5—15 μg Jod/ml erzielt. Die kleinste bestimmbare Jodmenge beträgt 0,1 μg J/ml. In einer unbekannten Lösung soll das Verfahren nicht direkt angewendet werden. Man mineralisiert vielmehr und isoliert dann das Jod. Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichkurven.

G. Denk

Bei der Nachweisreaktion jodhaltiger Stoffe auf Papierchromatogrammen mittels Cer(IV)-sulfat-Arsentrioxyd verhüten K. Fletcher und P. G. Stanley[2] die bei Anwesenheit von Jodspuren in der Atmosphäre eintretende rasche Verblassung des Untergrundes durch unmittelbar an die Sichtbarmachung anschließendes Besprühen des Papierchromatogramms mit einer 1%igen acetonischen Lösung von o-Phenylendiamin und Trocknen an der Luft. Infolge der Reaktion des Amines mit überschüssigem Cer(IV)-salz entwickelt sich auf dem Hintergrund ein schokoladebrauner Farbstoff, der die weißen Substanzflecke deutlich hervortreten läßt.

K. Söllner

M. Dubravčić[3] empfiehlt sein früher beschriebenes Cer(IV)-Arsenitverfahren[4] zur *Jodbestimmung in Kochsalz*. Die Empfindlichkeit des Verfahrens wird durch die Anwesenheit von NaCl noch erhöht, so daß auch kleinere Mengen als 0,01 μJ bestimmt werden können. Es ist dabei gleichgültig. ob das Jod als Jodid oder Jodat vorliegt. Der Jodgehalt von Kochsalz (0 500 μg J/kg) ist auf $\pm$ 10 μg/kg genau bestimmbar. Die größeren Jodmengen in *jodiertem Salz* (1—10 mg/kg) werden mit

[1] Ann. Chimie [Sér. 12] **10**, 92—134 (1955). Lab. de Physiologie Générale du Muséum, Paris.

[2] Nature (London) **175**, 730 (1955). Univ. Coll. Hosp. Med. School, London.

[3] Analyst (London) **80**, 146—153 (1955). Lifeguard Milk Products Ltd., Melbourne, Viktoria (Australien).

[4] Rogina, B., and M. Dubravčić: Analyst (London) **78**, 594 (1953); vgl. diese Z. **145**, 234 (1955).

einer Genauigkeit von ± 0,34 mg erfaßt. Ca^{++}- und Mg^{++}-Ionen stören nicht, wenn sie in Mengen bis zu 2% des Salzes vorliegen. Fe^{3+}-Ionen erhöhen die Extinktionswerte um einen der Eisenmenge proportionalen Betrag, der gefunden wird, indem man eine Jodbestimmung ohne Zusatz von arseniger Säure durchführt. Der erhaltene Wert ist von der Gesamtextinktion abzuziehen. Bromgehalte bis zu 0,02% haben nur eine zu vernachlässigende Wirkung. Die in jodiertem Kochsalz vorkommenden Zusätze von Phosphat, Carbonat, Thiosulfat oder Aktivkohle (die abfiltriert wird) stören nicht. — *Ausführung.* Man löst 10 g des zu untersuchenden Kochsalzes in 50 ml Wasser, filtriert und füllt das Filtrat auf 100 ml auf. Die Prüfröhren werden mit 6,0 ml Wasser, 2,0 ml der Kochsalzlösung, 0,5 ml 0,1 n arseniger Säure und 0,5 ml 60%iger Schwefelsäure gefüllt, im Wasserbad auf 30° C erwärmt und dann wie früher[2] angegeben weiterbehandelt. Von jodiertem Kochsalz verwendet man kleinere Anteile der 10%igen Lösung zur Analyse und ergänzt mit reiner NaCl-Lösung so weit, daß ein NaCl-Gesamtgehalt von 0,20 g erhalten wird.

K. Brodersen

Über die Trennung von Jodat, Bromat und Chlorat durch Ionenaustausch berichtet M. Kikindai[1]. Verwendet wurde ein Polystyrol-divinylbenzol, das ein quaternäres Ammoniumsalz bildet. Mit 15 g des Austauschers in der OH-Form wird ein Rohr von 1 cm ⌀ auf 37 cm Höhe gefüllt. Zur Entfernung von etwa aus der Luft aufgenommenem Carbonat läßt man unmittelbar vor Gebrauch 10%ige Natronlauge durch die Säule fließen. Hierauf wird die Halogenatlösung aufgegeben. Aus 200 ml Lösung mit etwa 20 Milliäquivalenten Halogenat/Liter werden bei einer Fließgeschwindigkeit von 0,4 ml/min die gesamten Anionen in den obersten 8 mm der Säule zurückgehalten. Man wäscht mit bidest. Wasser nach, bis das abfließende Wasser durch Phenolphthalein nicht mehr rot gefärbt wird und gibt dann 2 n Kalilauge auf, die mit einer Geschwindigkeit von 0,2 ml/min durchfließen soll. Die ersten 180 ml Eluat enthalten dann nur Jodat, das vollständig wiedergefunden wird. In den folgenden 700 ml befindet sich das gesamte Bromat, davon 82% in den ersten 300 ml. Chlorat wird durch Lauge nur äußerst langsam eluiert. Nach Entfernung des Bromats eluiert man es daher mit 1000 ml 0,1 n K_2SO_4-Lösung. 70% des Chlorats sind in den letzten 400 ml enthalten.

A. Kurtenacker

Für die colorimetrische Bestimmung des Perchlorat-Ions in organischen Perchloraten benutzen W. Bodenheimer und H. Weiler[2] den intensiv gefärbten Kupfer-Tetrapyridinkomplex. — *Ausführung.* Zu 5 ml Kupfer-Reagenslösung [4,883 g $Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$ + 100 ml Pyridin/Liter] werden steigenden Mengen Kaliumperchloratteslösung (0,3—0,4 mg ClO_4^-) gegeben und mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt. Es bildet sich der blaue, kristalline Niederschlag von Kupfer-Tetrapyridinperchlorat aus. Nach einigen Stunden wird die Lösung partiell filtriert und gegen einen Blindansatz bei 640—700 mμ photometriert. Beleganalysen von Benzoylcholin-, Brucin-, Chinaldin-, Tetramethylbutylammonium-, Trimethylheptylammonium-, Trimethyloctylammonium- und Trimethyldodecylammonium-perchlorat zeigten sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. So können die Ergebnisse dieser Methoden mit gutem Erfolg zur Molekulargewichtsberechnung benutzt werden.

H. Pohl

Mangan. Kleine Mengen Mangan (1 mg/100 ml) können nach H. Coriou, J. Dirian und J. Huré[3] *kathodisch aus schwefel- oder überchlorsaurer Lösung an*

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **240**, 1100—1102 (1955).

[2] Bull. Res. Council Israel **4**, 316 (1954). Sci. Department, Israeli Ministry of Defence, Jerusalem.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 368—381 (1955). Commisariat à l'Énergie Atomique, Saclay, Seine et Oise (Frankreich).

einer Quecksilbertropfkathode bei $p_H < 1$ quantitativ abgeschieden werden. Der Einfluß verschiedener Faktoren, wie Stromstärke, Viscosität der Lösung, Anfangskonzentration an Mangan, Tropfgeschwindigkeit des Quecksilbers und Oberfläche der Anode wird untersucht. An einigen Beispielen wird gezeigt, daß die Abscheidung von 400 μg Mn bei 4 Amp. in 2,5 n saurer Lösung mit 7 ml Hg/Std neben einigen Gramm Be, Ca oder U gelingt. G. Denk

Bei der polarographischen Bestimmung kleiner Mangan- und Eisenmengen neben viel Calcium können nach M. Pleva[1] die durch Calcium bewirkten Störungen durch Zugabe von KomplexonIII beseitigt werden. — *Bestimmung von Eisen in Zement oder Schlacken.* Man raucht 0,25 g Probe mit 1 ml Schwefelsäure + 5 ml 40%iger Flußsäure im Platintiegel ab, nimmt mit Salzsäure 1:20 auf und ergänzt damit auf 50 ml. 5 ml dieser Lösung versetzt man mit 7 ml gesättigter Lösung von KomplexonIII, 2 ml gesättigter Lösung von Triäthanolaminhydrochlorid, 2 ml 50%iger Natronlauge und 0,5 ml 2%iger Stärkelösung. Nach einstündigem Stehen (zur Zersetzung von etwa vorhandenem H_2O_2) leitet man Stickstoff durch die Lösung und polarographiert von 0,6—1,2 V. — *Bestimmung von Mangan (und Eisen) in Schlacken.* Man verfährt wie bei der Eisenbestimmung. Die Manganstufe erscheint zwischen 0,0 und 0,5 V, die Eisenstufe zwischen 0,6 und 1,2 V. Wenn nur Mangan allein bestimmt werden soll, versetzt man die zur Polarographie wie oben vorbereitete Lösung ohne stehen zu lassen mit 1 ml gesättigter Lösung von Natriumsulfit und polarographiert sofort ohne N_2 durchzuleiten von 0,0—0,5 V.
A. Kurtenacker

Ein einfaches Verfahren zur Manganbestimmung ist von W. C. Purdy und D. N. Hume[2] entwickelt worden. Es beruht auf der Oxydation von Mn^{II} zu einem Mn^{III}-Sulfatkomplex mit Bromat in starker Schwefelsäure. Das Beersche Gesetz ist zwischen 2 und 70 mg Mn/100 ml erfüllt. Die störende Bromfarbe wird mit KCN durch Bildung von Bromcyan beseitigt. Der dunkelrote Komplex ist eine Woche stabil; Temperatursteigerung um 20° C über Raumtemperatur hat keinen Einfluß auf die Farbstärke.

Chrom(III)-Ionen stören, ebenso jene Ionen, die unlösliche Sulfate bilden, was durch Filtration behoben werden kann. Größere Mengen reduzierender Ionen wie Fe^{II}, As^{III} und Sn^{II} zeigen einen geringen Einfluß. Co, Ni, Zn, Fe^{III}, Al, Cu, Sn^{IV}, As^{V}, Cd, Bi, Ce^{III}, Ce^{IV}, Phosphate, NO_3^-, F^-, Br^- und $Cr_2O_7^{2-}$ in gleicher Menge wie das vorliegende Mangan stören nicht. — *Arbeitsvorschrift.* In einem 100 ml-Meßkolben wird die Probe in nicht mehr als 50 ml gelöst. Dazu wird soviel konz. Schwefelsäure gegeben, daß die Lösung am Ende 8 molar an ihr wird. Danach fügt man 2 ml 0,5 m KCN-Lösung und 5 ml 0,17 m $KBrO_3$-Lösung zu, verschließt zur Vermeidung von HCN-Verlusten und schüttelt. Man füllt mit 8 m Schwefelsäure zur Marke auf und mißt bei 500 mμ im Spektralphotometer (Beckman DU, 1 cm Zelle). H. Specker

Zur Trennung von Rhenium und Molybdän durch Ionenaustausch verbessern V. W. Meloche und A. F. Preuss[3] ein früher[4] mitgeteiltes Ionenaustauschverfahren dadurch, daß sie Amberlite IRA-400-ClO_4 zur Bindung beider Metalle (als Molybdat bzw. Perrhenat vorliegend) verwenden, und daß sie das Molybdat zuerst durch 1 m Kaliumoxalatlösung und danach das Perrhenat durch 1 m

[1] Chem. Listy **49**, 262—264 (1955) [Tschechisch]. Inst. f. Keramik, Brünn (ČSR).
[2] Analyt. Chemistry **27**, 256—258 (1955). Inst. Technol., Cambridge, Mass.
[3] Analyt. Chemistry **26**, 1911—1914 (1954). Univ. Madison, Wisc. (USA).
[4] Fisher, S. A., and V. W. Meloche: Analyt. Chemistry **24**, 1100 (1952); vgl. diese Z. **141**, 48 (1954).

Perchlorsäurelösung eluieren. Für 5 g Austauscher sollen weniger als 300 mg Re als Perrhenat in alkalischer Lösung verwendet werden. Die Molybdatmenge kann beliebig groß sein, aber das Volumen der Lösung muß zur völligen Auflösung der Komponenten ausreichen. Schwankungen in der Konzentration des Hydroxyds haben keinen Einfluß auf die Trennung. Probelösungen von je 0,98 mg Re und 0,1044, 1,044 und 10,44 g Mo in je 100 ml werden auf die 5 g-Säule gebracht und passieren sie mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min. Zur Eluierung werden je 300 ml obengenannter Lösungen verwendet. Es werden gefunden 0,1041, 1,0346 und 10,46 g Mo und 0,95, 0,94 und 0,93 mg Re. Selenit und Selenat in 2,5 m Natronlauge werden überhaupt nicht gebunden, und Arsenat verhält sich wie Molybdat und verunreinigt nicht die Rhenium-Fraktionen. — *Untersuchung von Molybdän-Flugstaub.* Gemäß der Vorschrift von E. E. Malouf und M. G. White[1] werden 1—1,5 g der Probe in einem 50 ml-Eisentiegel mit 5 g Natriumhydroxyd über der Flamme vorsichtig geschmolzen. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung werden 5 g Natriumperoxyd zugefügt, und die Mischung wird über einer starken Flamme bis zum vollständigen Aufschluß geschmolzen. Die Schmelze wird ausgegossen und der Tiegel mit heißem Wasser ausgespült. In dieser Spüllösung wird die erkaltete Schmelze gelöst. Die auf 80 ml verdünnte und dann erhitzte Lösung wird auf 5° C abgekühlt und nach 1 Std durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert. Die unlöslichen Hydroxyde werden mehrere Male mit je 10 ml Eiswasser gewaschen. Das Filtrat wird durch eine Säule mit 5 g Amberlite IRA-400-ClO_4 mit einer Geschwindigkeit von 10—20 ml/min durchlaufen gelassen. Man wäscht mit 100 ml Wasser (1 bis 2 ml/min) nach. Das gebundene Molybdän wird mit 300 ml 1 m Kaliumoxalatlösung (2 ml/min) eluiert. Danach wird die Säule mit 50 ml Wasser gewaschen. Der nun folgende Durchlauf von 200 ml 1 m Perchlorsäure wird in einem 250 ml-Meßkolben aufgefangen. Nach dem Auffüllen zur Marke wird in einem passenden aliquoten Teil das Rhenium mittels α-Furyldioxim[2] bestimmt. R. Klement

Eisen. *Eine qualitative Nachweisreaktion für Eisen mit Kakothelin* beschreiben G. Gopala Rao, V. Narayana Rao, G. Somidevamma und K. Lalita[3]. Kakothelin wird zwischen p_H 1,42 und 4,58 (in mit Natriumacetat-Salzsäure gepufferter Lösung) durch Fe^{2+} bei Gegenwart von Oxalat, Fluorid oder anderen Komplexbildnern zu einer rosagefärbten Verbindung reduziert. Die Farbe ist zwischen p_H 3,5 und 4,4 am beständigsten. Man kann damit noch 1,5 μg Fe^{2+} in einer Verdünnung von 1:40000 nachweisen. Sn^{2+} und ebenso einige Anionen, wie Bromat, Jodat, Vanadat, Dichromat stören. Dreiwertiges Eisen muß zunächst in Fe^{2+} übergeführt werden, was in gepufferter Lösung von p_H 3,1 mit Natriumoxalat im Sonnenlicht oder künstlichem Licht gelingt. Die Konzentration der Kakothelinlösung ist 0,25%, für sehr geringe Eisenmengen 0,025%. G. Denk

L. T. Butt und N. Strafford[4] beschreiben die *komplexometrische Eisenbestimmung neben großen Phosphatmengen.* Man verwendet *Ammoniumrhodanid als Indicator* und hält den p_H-Wert auf 2,0—2,4 am Endpunkt. Während bei Verwendung von Tiron als Indicator[5] größere Phosphatmengen stören, ist hier die Bestimmung

[1] Analyt. Chemistry **23**, 497 (1951); vgl. diese Z. **135**, 439 (1952).

[2] Fischer, S. A., and V. W. Meloche. Analyt. Chemistry **24**, 1100 (1952); vgl. diese Z. **141**, 48 (1954).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 271—279 (1955). Andhra Univ., Waltair.

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 124—126 (1955). Hexagon House, Blackley, Manchester (England).

[5] Cheng, K. L., R. H. Bray and T. Kurtz: Analyt. Chemistry **25**, 347 (1953); vgl. diese Z. **144**, 235 (1955).

von nur 30 mg Fe neben 1 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ möglich. — *Ausführung.* Man verdünnt die 3—30 mg Eisen enthaltende Probelösung mit verdünnter Salzsäure auf 25 ml, fügt 0,2 g Ammoniumpersulfat und tropfenweise 3 m Ammoniak zu, bis sich eine Trübung bildet. In einem zylindrischen 100 ml-Scheidetrichter versetzt man die Lösung mit 1 ml 20%iger Ammoniumrhodanidlösung und 20 ml Amylalkohol und titriert mit 0,05 m KomplexonIII-lösung in 0,5 ml-Portionen. Nach jeder Zugabe schüttelt man und titriert bis zur Farblosigkeit der Amylalkoholschicht weiter. Nach Abtrennung der wäßrigen Schicht bringt man mit Ammoniak auf p_H 2,3 und titriert nun im Scheidetrichter wie eben mit 0,05 m Ammoniumeisen(III)-sulfatlösung zurück, bis die Amylalkoholschicht sich auf Rosa färbt. K. Brodersen

M. Grat-Cabanac[1] bestimmt *kleine Eisenmengen* durch visuelle Beobachtung der empfindlichen violetten Färbung, die bei Zugabe einer blauen Farbstofflösung zu der mit *Rhodanid oder α-α′-Dipyridyl* entwickelten roten Farblösung entsteht. Das Verfahren ist bei einem Eisengehalt zwischen 0,5—1 μg besonders empfindlich. Wird Rhodanid (α-α′-Dipyridyl) verwendet, so ist ein Unterschied von 0,05 μg/ml (0,01 μg/ml) Eisen erkennbar. Die Eisenlösung ist stets entsprechend zu verdünnen. Als blaue Farbstofflösungen werden verwendet: Methylenblaulösung (0,10‰; 0,05‰) oder Indigosulfatlösung (0,25‰; 0,10‰; 0,05‰). Die Tropfenzahl der Farbstofflösung, die zur Erzeugung der sensiblen Färbung hinzugesetzt werden muß, ist abhängig vom Eisengehalt der Lösung. — *Arbeitsvorschrift I.* In ein hohes 50—100 ml fassendes Becherglas gibt man zu der gegebenenfalls verdünnten Eisenlösung 0,5 ml Salzsäure (D 1,18), 4 ml 20%ige Ammoniumrhodanidlösung, 0,5 ml 20 Vol%ige Wasserstoffperoxydlösung und tropfenweise 0,05‰ige Indigosulfatlösung, bis der empfindliche violette Farbton entsteht. Das Gesamtvolumen soll wenigstens die Hälfte des Becherglasinhaltes betragen. In ein zweites gleiches Becherglas füllt man die gleichen Mengen Reagenslösungen und ein entsprechendes Volumen Wasser. Aus einer Mikrobürette wird solange eine bekannte Eisenlösung (10 μg/ml) hinzugegeben, bis man einen gleichen Farbton wie im ersten Becherglas erhält. Es ist zu empfehlen, die Volumina in beiden Bechergläsern nach einem Vorversuch einander anzugleichen. — *Arbeitsvorschrift II.* Bei der früher veröffentlichten Eisenbestimmung mit α-α′-Dipyridyl[2] muß zunächst das Dithionit entfernt werden. Die Lösung wird gekocht, bis der zuerst abgeschiedene Schwefel verschwindet. Dann werden 10 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung hinzugegeben. Nach dem Abkühlen werden 1 ml 0,5%ige α-α′-Dipyridyllösung und 10 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung hinzugefügt. Nun wird weiter wie bei der Rhodanidmethode verfahren. H. Specker

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode für Spuren von Eisen mit *Salicylaldehyd-aminoacethydroxamsäure,* welche mit Eisen(III)-Ionen eine intensive Violettfärbung gibt, beschreibt A. K. Mukherjee[3]. Das Absorptionsmaximum der komplexen Eisenverbindung liegt bei p_H 2,35—3,34 zwischen 535 und 550 mμ und bei p_H 5,06—10,26 zwischen 460 und 510 mμ. Die Färbung gehorcht zwischen 0,05 und 30 ppm. dem Beerschen Gesetz. Phosphat, Borat, Fluorid, Chromat und Vanadat stören. — Das Reagens, wasser- und alkohollösliche orangegelbe Kristalle mit dem Schmelzpunkt 136—137° C, kann leicht dargestellt werden durch Reaktion von 1 Mol Salicylaldehyd mit 1 Mol Aminoacethydroxamsäure in wäßrigem Alkohol. G. Denk

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 50—53 (1955). Fac. Sci., Toulouse (Frankr.).

[2] Grat-Cabanac, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 116 (1951); vgl. diese Z. **137**, 294 (1952/53).

[3] Naturwissenschaften **42**, 127 (1954). Dptm. Inorg. Chemistry, Kalkutta.

A. E. Harvey jr., J. A. Smart und E. S. Amis[1] geben ein Verfahren zur *spektrophotometrischen Simultanbestimmung von Eisen(II) und Gesamt-Eisen mit 1,10-Phenanthrolin* an. Eisen(II) bildet den bekannten rotorangegefärbten Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 512 mμ liegt; Eisen(III) bildet einen gelbgefärbten Komplex, der bei 512 mμ fast nicht absorbiert und dessen Maximum bei 360 mμ liegt. Bei 396 mμ haben die beiden Komplexe identische Absorptionskoeffizienten. Durch Messung der Absorption der Lösung bei 512 und 396 mμ gelingt die gleichzeitige Bestimmung von Eisen(II) und Gesamt-Eisen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2% bei p_H-Werten zwischen 3 und 5. Die Fe^{III}-Bestimmung wird gestört durch Co, Cu, Hg^{I}, Hg^{II}, Ni, Zr, Th, weniger durch Cd, Mn, Zn. Von Anionen stören CH_3COO^-, CO_3^{--}, Citrat, F^-, NO_2^-, $C_2O_4^{2-}$. Die Störungen der Fe^{II}-Bestimmung sind bereits früher untersucht worden[2]. — *Ausführung.* 300 mg der Probe werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, auf 250 ml aufgefüllt und sofort analysiert. Man gibt jeweils 1 ml der Lösung in 3 verschiedene 25 ml-Meßkolben, versetzt überall mit 10 ml 0,3%iger 1,10-Phenanthrolinlösung und 5 ml 0,2 m Kaliumhydrogenphthalatlösung und füllt zur Marke auf. Nach spätestens 30 min, am besten sofort, bestimmt man die Absorption bei 396 und 512 mμ. Die Gehalte werden entsprechend hergestellten Eichkurven entnommen. K. Brodersen

Eine Vorschrift zur Darstellung und Analyse von Bariumferrat(VI) geben J. R. Gump, W. F. Wagner und J. M. Schreyer[3]. Durch Fällen einer Kaliumferratlösung in der Kälte und unter Ausschluß von Kohlendioxyd mit einer Bariumchloridlösung erhält man Bariumferrat, welches nach Filtration unter Stickstoff durch eine eisgekühlte Nutsche und Trocknen im Vakuum bei 4—5 mm Hg eine Reinheit von 86—87% aufweist. Zur Analyse wird es in alkalischer Lösung mit Chromit reduziert; das gebildete Dichromat wird mit Fe^{II} titriert. — *Ausführung.* 0,1—0,2 g der Probe trägt man in eine Mischung aus 20 ml gesättigter Natronlauge und 3 ml Chrom(III)-chloridlösung ein (25 g $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ in 150 ml H_2O), verdünnt nach 15 min mit 50 ml Wasser und erhitzt mindestens 2 Std auf 95—100° C. Nach dem Abkühlen säuert man mit einer Mischung aus Schwefel- und Phosphorsäure an (60 ml konz. H_2SO_4 + 150 ml 85%ige H_3PO_4 + 240 ml H_2O) und titriert das gebildete Cr^{VI} mit Eisenammoniumsulfatlösung gegen Diphenylaminsulfonat als Indicator. Die Ausführung einer Blindprobe wird empfohlen. G. Denk

Zur Bestimmung von Cyanoferrat(II) empfiehlt G. S. Deshmukh[4] *die Titration mit Bleinitratlösung unter Verwendung von Diphenylcarbazon als innerem Indicator.* Blei bildet mit dem Indicator eine rote oder violette Färbung, während eine wäßrige Cyanoferrat(II)-lösung keine charakteristische Farbänderung liefert. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 10 ml der zu untersuchenden Lösung mit 1 ml gesättigter alkoholischer Diphenylcarbazonlösung und titriert langsam unter ständigem Rühren mit Standard-Bleinitratlösung, bis die mit dem Ausfallen des Niederschlages hellgelb oder -braun werdende Flüssigkeit scharf nach purpurrot umschlägt. Eine Rücktitration mit Cyanoferratlösung ist möglich, aber weniger scharf. Aus der Zusammensetzung des Niederschlags ergibt sich, daß 2 Atome Blei 1 Mol Cyanoferrat(II) entsprechen. — Die mitgeteilten Titrationsergebnisse stimmen sehr gut mit den nach der cerimetrischen und der potentiometrischen Methode[5] erhaltenen Werten überein. H. Kurtenacker

[1] Analyt. Chemistry **27**, 26—29 (1955). Univ. Fayetteville, Arkansas (USA).

[2] Fortune, W. B., and M. G. Mellon: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 60 (1938); vgl. diese Z. **123**, 415 (1942).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1957 (1954). Univ. Lexington, Kentucky (USA).

[4] Bull. chem. Soc. Japan **27**, 623—624 (1954). Hindu Univ., Banaras (Indien).

[5] Müller, E., u. K. Gäbler: diese Z. **62**, 29 (1923).

Kobalt, Nickel. M. Bobtelsky und E. Jungreis[1] berichten über *die heterometrische Mikroanalyse von Kobalt mit α-Nitroso-β-naphthol.* Man erhält ein Maximum der optischen Dichte bei Titration der neutralen oder sauren Kobaltlösung mit alkoholischer oder 50%ig essigsaurer α-Nitroso-β-naphthollösung beim Molverhältnis Co: $\alpha\beta$ = 1:4. Titriert man eine $Na_3Co(NO_2)_6$-Lösung, dann ist das Verhältnis 1:3. In 50% Alkohol enthaltender Lösung, in der ein großer Überschuß Natriumtartrat vorhanden ist, liegt das erste Maximum der optischen Dichte bei dem Verhältnis 1 Co:2$\alpha\beta$. Komplexon verhindert die Fällung von Co^{II}, kann aber einmal ausgefälltes Co-α-Nitroso-β-naphtholat nicht in Lösung bringen. 0,15 bis 0,5 mg Co in 20 ml Lösung lassen sich mit einer Genauigkeit von 3% und besser heterometrisch bestimmen[2].

In Anwesenheit fremder Metalle verfährt man nach einer weiteren Mitteilung von M. Bobtelsky und E. Jungreis[3] wie folgt: Bei Gegenwart von Aluminium oder Chrom fügt man einen Überschuß Natriumcitrat zu, bei Blei ebenfalls; Cd, Zn, Ni, Ba, Ca und Mg stören nicht weiter. Die fremden Metalle können bis zu 90% und mehr des Metallgehaltes der Lösung ausmachen. Die Genauigkeit der Kobaltbestimmung beträgt 0 bis 3%. K. Brodersen

F. Čůta und K. Rauscher[4] suchten die besten Bedingungen für die *spektrographische Bestimmung kleiner Mengen Kobalt in Nickelsalzen* zu ermitteln. Auf Grund ihrer Versuche empfehlen sie folgende *Arbeitsweise.* Die Kohleelektroden sollen vor Auftragen der Lösung 2—4 min abgefunkt werden. Hierauf werden sie wenigstens zweimal durch wiederholtes Auftragen der zu analysierenden Lösung gesättigt. Nach jedem Auftragen läßt man 1 min trocknen und funkt ab. Man darf nicht soviel Lösung verwenden, daß Nickelsulfat auskristallisiert. Die Anregungsbedingungen sind: 15 kV, 0,005 μF, 0,06 mHz, Entfernung der Kohleelektroden 2,85 mm, Spaltöffnung 0,025 mm, Vorfunkzeit 10—30 sec. Bei höheren Kobaltgehalten eignen sich für die Messungen gleichgut die Linienpaare Co 2580,3 Å/Ni 2551,0 Å, Co 2580,3 Å/Ni 2557,7 Å und Co 2378,6 Å/Ni 2379,7 Å. Für Co-Gehalte von 0,1—0,005% ist das letzte Linienpaar vorzuziehen. Die Analysenfehler betragen etwa ± 3 bis 6%. Cu und Mn stören nicht. 0,4% Fe kann bis zu 12% Fehler verursachen. H. Kurtenacker

Eine papierchromatographische Trennungsmethode von Kobalt, Kupfer und Zink die bei photometrischer Auswertung der Flecken noch die Erfassung von 0,3 μg Co und 0,1 μg Cu erlaubt, geben A. Lacourt und P. Heyndryckx[5] an. Die Probelösung enthält für die absteigende Chromatographie 50% konz. Salzsäure. Zum Sättigen und Entwickeln dient frisch dest. Methyläthylketon, als Zusatz[6] eine Mischung aus 30 ml Methyläthylketon und 5 ml bidest. Wasser. Der Streifen wird dann 10—15 min unter der Ultrarotlampe getrocknet und mit Oxin (1 g Oxin, 96 g Wasser, 24 g Eisessig, 12 g Natriumacetat) behandelt, wobei Co und Cu gelb erscheinen, während Zn im UV-Licht fluoresciert. Kobalt kann auch mit α-Nitroso-β-naphthol (0,05 g in 50 ml Aceton), Kupfer mit Rubeanwasserstoffsäure (0,5%ig in Aceton) sichtbar gemacht werden. G. Denk

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 248—262 (1955). Univ. Jerusalem (Israel).

[2] Über die von Bobtelsky u. Mitarb. eingeführten „heterometrischen Titrationen" vgl. u. a. diese Z. **144**, 123—126, 384 (1955); **145**, 42 (1955).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 263—270 (1955).

[4] Chem. Listy **48**, 1616—1622 (1954) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 180—187 (1955). Hochsch. f. Chemie Prag u. Forsch.-Inst. f. Fette u. Öle, Aussig/Elbe.

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 630—647. Univ. Brüssel (Belgien).

[6] Siehe Lacourt, A., u. Mitarb., Mikrochim. Acta (Wien), **1954**, 240.

E. W. Berg und J. E. Strassner[1] berichten über *die papierchromatographische Trennung von Kobalt, Kupfer und Nickel in Form ihrer Acetylacetonatkomplexe.* Die Acetylacetonate werden hergestellt durch Schütteln der 1%igen, nahezu neutralen Metallsalzlösungen mit Acetylaceton, Extraktion mit n-Butanol (Nickel) bzw. Methylisopropylketon (Kobalt und Kupfer) und Waschen der gewonnenen Chelatlösungen mit Wasser. — Die Papierchromatographie wird in Zylindern von 43 × 7 cm ausgeführt, die mit den mit Lösungsmittel befeuchteten Papierstreifen ausgekleidet sind. Nach 12 Std werden Papierstreifen (Whatman Nr. 1) von etwa 5 cm Breite, die mit den zu untersuchenden Substanzen beimpft sind, in die Zylinder gebracht und nach 1 Std wird mit der Chromatographie begonnen. Mit dem Lösungsmittelgemisch Methanol-Dioxan-Cyclohexan (6:10:84) werden gute Trennungen erzielt. Es besteht eine qualitative Beziehung zwischen den R_f-Werten, den Löslichkeiten und den Adsorptionsaffinitäten der Metallchelate.

Th. Breyhan

Zur Bestimmung von Nickel mit Dimethylglyoxim bei Gegenwart von Eisen und Kobalt setzen E. E. Byrn und J. H. Robertson[2] N,N-Dioxyäthylglycin hinzu, wodurch der störende Einfluß dieser Ionen ausgeschaltet wird. Man gibt zur Probelösung etwa die doppelte Menge einer 47%igen Lösung von N,N-Dioxyäthylglycin als notwendig ist, um das dreiwertige Eisen komplex zu binden, erhitzt zum Sieden, versetzt mit einer 1%igen alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim, macht schwach ammoniakalisch und läßt dann abkühlen. Der Niederschlag wird filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 110° C getrocknet und gewogen. — Äthylendiamintetraessigsäure sowie Nitrilotriessigsäure sind als Komplexbildner im vorliegenden Falle ungeeignet.

G. Denk

Platinmetalle. D. E. Ryan[3] untersucht in orientierenden Versuchen die Möglichkeiten der *Anwendung von organischen Reagentien*, die befähigt sind, Additionsverbindungen oder Salze vom Typus der Ammoniumsalze $[(Org)H]_2MX_6$ zu bilden. Mit einer Reihe von stickstoffhaltigen Verbindungen (p-Nitranilin, 2,4-Dinitroanilin, p-Nitrosodiphenylamin, Phenylmethylnitrosamin usw.) reagierte *Palladium* schon in der Kälte unter Bildung von Niederschlag oder Färbung (Zusammensetzung wahrscheinlich dem Typ $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ entsprechend). In der Wärme reagieren auch andere Platinmetalle. Reagentien mit N im Kern (Chinolin, 8-Nitro-2,2′-Dipyridyl, 1,10-Phenanthrolin, 8-Nitrochinolin, Strychnin, Brucin usw.) fällen ebenfalls *Palladium*, die drei ersten geben außerdem mit *Ruthenium* dunkelgrüne Färbung. Von S- und N-haltigen Verbindungen eignet sich 2-Mercaptobenzoxazol zur colorimetrischen Bestimmung des *Rhodiums*, 2-Mercapto-4,5-dimethylthiazol für *Rhodium* und *Palladium* und 2-Phenylbenzothiazol zur gravimetrischen Bestimmung des *Osmiums*.

G. Denk

W. M. MacNevin und O. H. Kriege[4] empfehlen das folgende *spektrophotometrische Verfahren zur Bestimmung von Palladium mit Äthylendiamintetratessigsäure*, das aber die Abwesenheit anderer Platinmetalle voraussetzt. Die palladiumchloridhaltige Lösung wird mit einem Überschuß von KomplexonIII versetzt und mittels Natronlauge bzw. Salzsäure auf p_H 7 ± 1 oder p_H 1,8 ± 0,2 eingestellt. In der neutralen Lösung soll die Palladiumkonzentration maximal 90 μg/ml, in der sauren 180 μg/ml betragen. Die Messungen werden gegen einen Blindansatz in 10 mm-Küvetten bei 337 mμ (neutrale Lösung) bzw. 377 mμ (saure Lösung) durchgeführt. — *In Gegenwart von Platinmetall* wird das Palladium in bekannter Weise

[1] Analyt. Chemistry **27**, 127—129 (1955). Univ. Baton Rouge, La. (USA).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 34—37 (1955). Univ. Knoxville, Tenn.
[3] Analyst (London) **79**, 707—710 (1954). Dalhousie Univ., Halifax (Canada).
[4] Analyt. Chemistry **26**, 1768—1770 (1954). State Univ., Columbus, Ohio (USA).

mit Dimethylglyoxim gefällt, durch Glasfiltertiegel abfiltriert, ausgewaschen, der Niederschlag in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne gedampft, der Rückstand mit 0,1 n Salzsäure aufgenommen und dann wie oben beschrieben weiter verarbeitet. — Die Eichkurven stellt man mit Palladiumtestlösung unter den gleichen Bedingungen (p_H-Wert und Wellenlänge) auf. Sie erfüllen in dem angegebenen Bereich das LAMBERT-BEERsche Gesetz. Die Färbung entwickelt sich sofort und ist lange Zeit beständig. Schon geringe Mengen der übrigen Platinmetalle haben in neutraler bzw. saurer Lösung einen merklichen Einfluß, so daß das Palladium vorher abgetrennt werden muß.

Über die spektrophotometrische Palladiumbestimmung mit 2-Nitroso-1-naphthol durch Extraktion des gebildeten Komplexes mit Toluol berichtet K. L. CHENG[1]. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz wird von 5—25 μg Pd/5 ml zwischen 370 und 550 mμ erfüllt. Bei 370 mμ wird die größte Empfindlichkeit erzielt. Die Färbung ist 48 Std konstant und nicht lichtempfindlich. Der p_H-Wert der Lösung kann zwischen 1,5 bis 3,5 liegen, am besten hat sich p_H 2,5 bewährt. 1 mg folgender Elemente wird durch das zugegebene Komplexon unschädlich gemacht: Pt^{IV}, Ir^{IV}, Rh^{III}, Ru^{III} Os^{IV}, Au^{III}, Zr^{IV}, Fe^{III}, Co^{II}, Cu^{II}, Ni^{II} und Cr^{III}. Cyanid zerstört den Palladiumkomplex. Die Genauigkeit wird mit 1%, die untere Bestimmungsgrenze mit 0,5 μg/ml angegeben. Nur die Verwendung von 2-Nitroso-1-naphthol ergibt bei Gegenwart von Komplexon mit Kobalt und Eisen keine Störung. 1-Nitroso-2-naphthol ist nicht brauchbar! Ein Reagensüberschuß ist unschädlich und verbleibt bei der Extraktion in der wäßrigen Phase. — *Ausführung.* Man versetzt steigende Mengen Palladiumtestlösung (5 μg/ml) mit 2 Tropfen 3 n Salzsäure und 1 ml 3%iger KomplexonIII-lösung, verdünnt mit Wasser auf etwa 10 ml, gibt 0,1 ml 1%ige 2-Nitroso-1-naphthol-Reagenslösung zu und läßt 10 min bei Raumtemperatur stehen. Nach Zugabe von genau 5 ml Toluol und 1 ml Ammoniak (1:1) wird heftig geschüttelt, durch Zentrifugieren die organische Phase abgetrennt und die violette bis orangerote Färbung des Extraktes gegen einen Blindansatz in 10 mm-Küvetten bei 370 mμ gemessen. H. POHL

Komplexometrische Methoden zur Bestimmung von Palladium und Gold in Gegenwart von Platin beschreiben J. KINNUNEN und B. MERIKANTO[2]. *Zur Bestimmung von Palladium neben Platin* wird das Ag- bzw. Pd-Bestimmungsverfahren von FLASCHKA[3] mit der Abänderung empfohlen, daß man einen Überschuß an Komplexonlösung zusetzt und den unverbrauchten Rest mit Mangan(II)-sulfatlösung unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator zurücktitriert. — *Ausführung.* 50 ml der bis zu 30 mg Pd enthaltenden Lösung werden mit Bromkresolgrün als Indicator neutralisiert, mit 5 ml 0,1 n Salzsäure und 10 ml 2,5%iger $K_2Ni(CN)_4$-Lösung[3] und nach dem Mischen mit 5—10 ml Pufferlösung (350 ml konz. Ammoniak und 54 g Ammoniumchlorid im Liter) versetzt. Man läßt in einen Überschuß 0,01 n KomplexonIII-lösung einfließen, versetzt, falls die Lösung nicht klar bleiben sollte, mit noch etwas Pufferlösung, gibt nach 15 min 0,1 g Ascorbinsäure und einige Tropfen einer 4%igen alkoholischen Eriochromschwarz T-Lösung zu und titriert den Komplexonüberschuß mit 0,01 m $MnSO_4$-Lösung auf Rotfärbung. Bei Anwesenheit von Gold wird dieses mittitriert. — *Zur Goldbestimmung in Platinmetall* und in Legierungen mit anderen Metallen löst man 0,5 g

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1894—1895 (1954). Univ. Storrs, Conn. (USA).

[2] Chemist-Analyst **44**, 11—12 (1955). Outokumpu Oy, Metallwerke, Pori (Finnl.).

[3] FLASCHKA, H., u. F. HUDITZ: diese Z. **137**, 104 (1952/53). Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 21 (1953). Mikrochim. Acta **1953**, 226; vgl. diese Z. **143**, 203, 218 (1954). — A. M. AMIN: Chemist-Analyst **44**, 17 (1955); vgl. diese Z. **148**, 199 (1955).

Probe in Königswasser, filtriert von u. U. vorhandenem Silberchlorid ab, füllt auf 100 ml auf, versetzt 20 ml dieser Lösung in einem 100 ml-Scheidetrichter mit 2 ml konz. Salzsäure und extrahiert 3—4mal mit je 15 ml Äther. In einem 400 ml-Becherglas werden die vereinigten Extrakte mit je 2 ml konz. Salz- und Salpetersäure und 10 ml Wasser versetzt und der Äther auf einem Dampfbad entfernt. Jetzt verfährt man wie oben weiter. — Zur *Palladiumbestimmung neben Platin* ist auch eine zwar einfachere, aber etwas ungenauere Methode verwendbar. Man gibt zur chlorfreien, sauren Probelösung einen Überschuß 0,01 n KomplexonIII-lösung, verdünnt auf 100 ml, fügt 5 Tropfen 0,1%ige Brenzcatechinviolettlösung[1] und solange verdünnte Ammoniaklösung zu, bis der Indicator violett gefärbt ist. Nach der Zugabe von (1:1) Salpetersäure bis zur Gelbfärbung und 2 Tropfen im Überschuß titriert man mit 0,01 m Wismutnitratlösung auf Rotviolettfärbung. Anschließend wird mit 0,01 n KomplexonIII-lösung auf Gelbfärbung zurücktitriert.

K. Brodersen

Cl. Duval, P. Champ und P. Fauconnier[2] unterziehen *die bei der Bestimmung des Rhodiums erhaltenen Niederschläge einer thermogravimetrischen Untersuchung.* Erhitzt man kompaktes Rhodium im offenen Tiegel, so bleibt das Gewicht bis 662° C konstant. Bei dieser Temperatur beginnt langsam die Oxydation. Rhodium jedoch, welches durch Zersetzung der inneren Komplexsalze mit Thionalid, Mercapto-2-Benzoxazol oder Thiobarbitursäure erhalten wurde, ist überraschenderweise bis 1000° C gegen Oxydation beständig. Man kann mit diesen Reagentien das Rhodium nach bekannten Vorschriften ausfällen und den Niederschlag bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Der Thionalidkomplex hat zwischen 79 und 250° C konstante Zusammensetzung (Faktor 0,1369), der mit Mercapto-2-benzoxazol zwischen 92 und 150° C (Faktor 0,1859). Mit Thiobarbitursäure wird keine definiert zusammengesetzte Fällung erhalten. Die drei Niederschläge können auch durch vorsichtiges Erhitzen auf 500° C zu metallischem Rhodium zersetzt und dieses kann dann ohne Vorsichtsmaßregeln geglüht und gewogen werden.

G. Denk

III. Chemische Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Über die nasse Kohlenstoffverbrennung und einige ihrer Anwendungen berichtet D. D. van Slyke[3]. Trotz der hochentwickelten Methodik der trockenen Verbrennung ist es erforderlich, in Fällen des Vorliegens von explosiven Substanzen, oder solchen die Alkali, Erdalkali, Quecksilber, Arsen, Antimon oder Wismut enthalten, besondere Maßnahmen zu ihrer exakten Verbrennung zu ergreifen. Bei der trockenen Verbrennung von biologischem Material ergeben sich häufig Schwierigkeiten, die Substanz in das Schiffchen zu bekommen. Die nasse Verbrennung umgeht alle diese Schwierigkeiten, auch die der Bildung von Kohlenmonoxyd, wenn statt Chromsäure oder Jodsäure ein Gemisch von Jodsäure und Chromsäure in wasserfreier Schwefel- und Phosphorsäure benutzt wird. Unter diesen Bedingungen ist die Verbrennung in 1—2 min selbst bei Fettsäuren oder Cholesterinen vollständig. — Als Verbrennungsgemisch kann ein solches bestehend aus 67 ml rauchender Schwefelsäure (20% SO_3), 33 ml Phosphorsäure

[1] Vgl. diese Z. **144**, 40 (1955); **145**, 201, 215 (1955).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 138—141 (1955). École Natio. Sup. Chim., und Lab. de l'Admin. des Monnaies, Paris.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1706—1712 (1954). Brookhaven Natio. Lab., Upton, N. Y. (USA).

(1,72), 5 g Chromtrioxyd und 5 g Kaliumjodat dienen[1]. — In der Arbeit wird ein Überblick über die Analysenverfahren unter Anwendung der obigen Mischung gegeben, wobei das Kohlendioxyd volumetrisch, gravimetrisch oder titrimetrisch erfaßt wird. Als Anwendungsbeispiele dienen die Mikrobestimmungen von Fetten und Proteinen und unter anderem auch die von radioaktivem Kohlenstoff. Im letzteren Falle erfolgt die Messung als ^{14}C-Bariumcarbonat oder als Gas. Ist die Radioaktivität nur schwach, so ist eine Messung in Form des Bariumcarbonats nicht empfehlenswert, da ein großer Teil der β-Strahlung vor dem Verlassen des Bariumcarbonats absorbiert wird. In diesen Fällen empfiehlt sich eine Auswertung des gasförmig anfallenden Kohlendioxyds[2]. — Wegen experimenteller und apparativer Einzelheiten muß die sehr ausführliche und durch Abbildungen ergänzte Originalarbeit herangezogen werden. Th. Breyhan

Zur automatischen Kontrolle der Pyrolyse bei der direkten Sauerstoffbestimmung nach Unterzaucher schlagen T. Kōno, K. Satō, M. Suzuki und I. Isobe[3] eine Apparatur vor, die im wesentlichen aus einer feinen Capillare und einem Manometer besteht, das 33%ige Kalilauge und zwei Elektroden enthält. Sobald der Druck im Reaktionsrohr sich erhöht, d. h., wenn die Temperatur des Ofens ansteigt und die Probe zu sieden oder sich zu zersetzen beginnt, wird der Strom zwischen den Elektroden geschlossen und der Gang des beweglichen Ofens gestoppt. Der CuO-Ofen (250° C) zur CO-Oxydation ist vom Hauptofen abgetrennt, um Fehler zu vermeiden, die durch Oxydation des Wasserstoffs zu Wasser verursacht werden. Die mit dieser Einrichtung erhaltenen Werte zeigen eine Standardabweichung von 0,34—0,45%. Deren Ursache ist in den Schwankungen der Blindwerte zu sehen, die von der Temperatur des Hauptofens abhängen.

H. Freytag

Stickstoff. H. Swift[4] beschreibt eine Modifikation der früher[5] angegebenen Apparatur zur schnellen *Mikrobestimmung von Stickstoff nach dem* Dumas-*Verfahren*. In den Apparat wurde ein leicht zu handhabender Strömungsmesser eingebaut, der eine genaue Einstellung der Geschwindigkeit des Kohlendioxyd- bzw. Sauerstoffstromes ermöglicht. Die neue Apparatur wird an Hand zweier Abbildungen ausführlich beschrieben. Th. Breyhan

Bei Untersuchung von Stickstoff, der nach dem *Verfahren von* Dumas gewonnen wurde, auf isotopische Zusammensetzung mit dem Massenspektrographen zeigten sich ungenaue Ergebnisse, die teils auf unvollständige Verbrennung und teils auf die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der eingedrungenen Luft zurückgeführt werden müssen. P. F. Holt und B. P. Hughes[6] schlagen daher vor, die *Verbrennung über Nickeloxyd*[7] bei einer Temperatur von 1050° C an Stelle über Kupferoxyd auszuführen. Hinter die Nickeloxydschicht muß noch eine Hopkalitschicht von 150° C

[1] van Slyke, D. D., and J. Folch: J. biol. Chemistry **136**, 509 (1940); vgl. diese Z. **132**, 146 (1951). Modifikationen der Verbrennungsmischung vgl. D. D. van Slyke, J. P. Plazin and J. R. Weisiger, J. biol. Chemistry **191**, 299 (1951).

[2] van Slyke, D. D., R. Steele and J. P. Plazin: J. biol. Chemistry **192**, 769 (1951); vgl. diese Z. **137**, 198 (1952/53).

[3] J. agric. chem. Soc. Japan **28**, 804—806 (1954) [Japanisch] (Nach engl. Zus.-fass. ref.). Univ. Tokyo (Japan).

[4] Analyst (London) **79**, 718—721 (1954). Univ. Manchester (England).

[5] Swift, H., and E. S. Morton: Analyst (London) **77**, 392 (1952); vgl. diese Z. **142**, 132 (1954).

[6] J. chem. Soc. (London) **1955**, 95—97. Univ. Reading (England).

[7] Kirsten, W.: vgl. diese Z. **137**, 43 (1952/53); **138**, 280 (1953); **142**, 71 (1954).

geschaltet werden, damit zu Kohlenmonoxyd dissoziiertes Kohlendioxyd, das bei der Bestimmung stören würde, wieder oxydiert wird. Die Verbrennung erfolgt wie üblich in einem Kohlendioxydstrom. Um die eingedrungene Luft genauer erfassen zu können, wird vorgeschlagen den Argonpeak $m/e = 40$ an Stelle des Sauerstoffpeaks 32 zu wählen und als Korrekturbasis zu verwenden, da Sauerstoff zusätzlich auch aus Hypobromit entstehen kann und dann das Ergebnis verfälscht. Beleganalysen von stark mit Luft verunreinigten Proben zeigen die Vorteile der Korrektur mit dem Argonpeak. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, daß der Argonpeak in der Regel ziemlich klein ist und etwaige Fehler dann um den Faktor 65 vergrößert werden. Trotzdem wurden mit der Argonkorrektur wesentlich bessere Ergebnisse erhalten. — *Die Entfernung von Stickstoffoxyden und Kohlenwasserstoffen* ist auch möglich, wenn man hinter die auf 430° C geheizte Kupferoxydfüllung an Stelle des metallischen Kupfers ein auf 1050° C erhitztes Rohr mit Nickeloxyd mit einem nachgeschalteten, auf 150° C erwärmten Hopkalitrohr folgen läßt. Bei der Untersuchung von Diazoverbindungen kann es jedoch notwendig werden, daß so hohe Temperaturen vermieden werden. In diesem Falle muß die früher beschriebene Methode[1] benutzt werden, doch muß ein mit Jodpentoxyd gefülltes U-Rohr, das in einem Paraffinbad auf 130° C gehalten wird, zwischen Verbrennungsrohr und Azotometer geschaltet werden. J. Rasch

Eine Abänderung der üblichen Nitrometerform nimmt B. D. Holt[2] vor. Die Meßbürette und das Kompensationsrohr befinden sich in einem Wassermantel, wodurch beide gleiche Temperatur haben. Die beiden Röhren sind nur durch ein Hg-Manometer miteinander verbunden und besitzen jede ihr eigenes Niveaugefäß. Beim Messen muß nur das Niveaugefäß der Bürette bewegt werden, bis das Manometer die richtige Stellung anzeigt. Das Kompensationsrohr wird vorher in bekannter Art mit trockener Luft gefüllt, die auf die Normalbedingungen komprimiert wird. G. Denk

P. Fontana-Junior[3] gibt eine genaue Vorschrift für die *Apparatur und die Technik bei der* Kjeldahl-*Mikrobestimmung*, deren Verbesserung darauf beruht, daß alle Operationen (Fällen, Zentrifugieren, Waschen, Veraschen und Destillieren) in *einem* Gefäß ausgeführt werden und so Verluste beim Umfüllen usw. vermieden werden. Der Fehler bei einer Bestimmung von 21—22 μg Stickstoff lag bei 1%. Irmgard Schweitzer

Für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl *in Düngemitteln* empfiehlt H. R. Allen[4] einen *Katalysator*, der aus 5 Teilen $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (bei 110° C getrocknet) und 1 Teil Selen besteht. Man fügt zu der mit Schwefelsäure versetzten Probe 0,6 g Katalysator, beginnt sofort mit dem Erhitzen und verfährt weiter wie üblich mit der Ausnahme, daß das Erhitzen nicht unterbrochen wird. Kaliumsulfat wird nicht zugesetzt. Es scheint zu niedrige Resultate zu bedingen. Mit dem neuen Katalysator sind auch kleine Gehalte an organischem Stickstoff erfaßbar. Die Werte liegen nur 0,1% tiefer als die nach der üblichen Methode erhaltenen. Verf. nennt folgende Vorteile: 1. Es ist keine Unterbrechung des Erhitzens zur Zugabe des Katalysators nötig. 2. Man muß den Kolben weniger schütteln. 3. Die Fällung von Quecksilber vor der Destillation entfällt. H. Kurtenacker

---

[1] Holt, P. F., and B. P. Hughes: J. chem. Soc. (London) **1953**, 1666.

[2] Analyt. Chemistry **27**, 334 (1955). Argonne Natio. Lab., Lemont, Ill. (USA).

[3] Rev. brasil. Biol. **14**, 371—374 (1954) [Portugiesisch]. Inst. Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro (Brasilien).

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **38**, 185 (1955). Kentucky Agric. Exp. Station, Lexington, Ky. (USA).

A. E. Beet[1] berichtet über *die Verwendung von Kaliumpermanganat bei der* Kjeldahl-*Methode*. Die Verwendung von Selen-Quecksilberkatalysator und Kaliumsulfat bei der Stickstoffbestimmung in Kohle führt zu Stickstoffverlusten, wenn die Temperatur über 370° C ansteigt. Es bestehen überdies Zweifel, ob der gesamte Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird. — Durch geeignete Verwendung von Kaliumpermanganat sowohl im Halbmikro- als auch im Mikroverfahren werden bei der Analyse von Kohle, Leder, verschiedenen Alkaloiden mit niedrigem Stickstoffgehalt, Zerealien usw. gute Stickstoffwerte erhalten. — *Mikroausführung.* Die Substanz (mit 0,2—1,0 mg Stickstoff) wird mit 2 ml Schwefelsäure in einem Kölbchen mit einem regelbaren Mikrobrenner erhitzt. Die Temperatur soll nicht über 330° C ansteigen. Nach einer vorbereitenden Aufschlußzeit von 5 min und geringer Abkühlung wird Kaliumpermanganat in kleinen Portionen unter Schütteln zugesetzt, bis die Lösung kohlefrei ist. Nach 1 min Kochzeit und Abkühlung wird weiter Kaliumpermanganat zugesetzt, bis eine satte Grünfärbung erreicht ist. Durch nochmaliges Erhitzen (1 min) wird der Aufschluß beendet. — Die Ammoniakbestimmung erfolgt durch Wasserdampfdestillation der alkalisierten Aufschlußlösung über einen Quarzkühler. Titriert wird mit 0,01 n Salzsäure unter Verwendung von Methylrot-Methylenblau als Indicator. Th. Breyhan

Für die Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen entwickeln A. Trifonow, Tsch. Iwanow und D. Pawlow[2] eine polarographische Methode, welche darauf beruht, daß Raney-Nickel den organischen Verbindungen den gesamten Schwefel entzieht. Das entstandene Nickelsulfid wird in Säure zerlegt; der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in Lauge aufgefangen und direkt oder indirekt polarographiert. Bis herab zu 15 μg Schwefel können auf diese Art genau erfaßt werden. — Für die *Bestimmung des Schwefels in Petroleumprodukten* ist das Verfahren schneller und genauer als die Lampenmethode. Etwa in der Probe vorhandene Halogene oder vorhandener Stickstoff stören nicht. — *Ausführung.* Man löst eine Menge der Probe, die 15—2500 μg Schwefel enthält, in 5—10 ml eines geeigneten Lösungsmittels (Wasser, Äthanol, Benzol o. dgl.) und versetzt im Kölbchen der Kjeldahl-Apparatur mit einem Überschuß an Raney-Nickel. Dieses wird nach A. A. Pawlik und H. Adkins[3] hergestellt und in Äthanol suspendiert. Die Suspension saugt man in eine Pipette, läßt das Metall sich im unteren verjüngten Teil der Pipette ansammeln und tropft 30—100 Tropfen des Metallschlammes zur Probe. Nach Zerlegung des Nickelsulfids mit Säure soll noch unzersetztes Raney-Nickel vorhanden sein. Für die meisten organischen Verbindungen genügt 5—15 min langes Erwärmen am Rückflußkühler zur Entschwefelung, nur bei Sulfonsäuren (die man in 4 ml 50%iger Natronlauge löst und mit Wasser auf 10 ml verdünnt) gibt man nach 10 min langem Sieden unter Umschwenken nochmal 60 Tropfen Suspension zu und erhitzt weitere 10 min. Nach der Umsetzung verbindet man das Kölbchen mit der mit 0,1 n oder 0,05 n NaOH-Lösung beschickten Vorlage, leitet Wasserstoff durch, läßt portionsweise 5—10 ml 30%ige (bei Sulfonsäuren 50%ige) Schwefelsäure zufließen, erhitzt und treibt den Schwefelwasserstoff im H_2-Strom in die Vorlage. Die polarographische Bestimmung erfolgt entweder mit Hilfe der anodischen Stufe in alkalischem Medium[4] oder indirekt durch Fällung als

[1] Nature (London) **175**, 513—514 (1955). Univ. Sheffield (England).

[2] Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1133—1139 (1954). Akad. Wissensch. u. Chem.-technol. u. Metallurg. Inst., Sofia (Bulgarien).

[3] J. Amer. chem. Soc. **58**, 1471 (1946).

[4] Kolthoff, I. M., and C. Miller: J. Amer. chem. Soc. **63**, 1505 (1941); Zuman, P., R. Zumanová and B. Souček: Chem. Listy **47**, 1409 (1953); vgl. diese Z. **144**, 379 (1955).

CdS und Bestimmung des unverbrauchten Cadmiumrestes[1]. Bei der ersten Methode besteht im Bereich von $5 \cdot 10^{-4}$—$3 \cdot 10^{-3}$ m S^{2-} lineare Konzentrationsabhängigkeit; die zweite Methode ist in einem viel weiteren Konzentrationsbereich anwendbar, da man die Cd-Konzentration in der Standardlösung der Schwefelmenge anpassen kann. (Bei 1,1—1,7 mg S fängt man in 20 ml 0,05 n Lauge auf und versetzt 5 ml dieser Lösung mit 5 ml einer Lösung von der Zusammensetzung 0,006 m $CdCl_2$, 4 n CH_3COOH, 0,01 n KCl; bei 100 μg S ist die $CdCl_2$-Lösung nur 0,0007 molar.) Man polarographiert, ohne den CdS-Niederschlag zu entfernen. Die Eichkurven sind auch hier linear. A. Kurtenacker

Zur Bestimmung von Fluor in organischen Fluorverbindungen empfehlen Ch. Eger und A. Yarden[2], die Substanz (20—60 mg) mit Natriumperoxyd in der Parr-Bombe unter Zusatz von Saccharose als Verbrennungshilfe und von Kaliumperchlorat als Beschleuniger zu verbrennen. Die bei der folgenden Titration störenden großen Mengen Alkali-Ionen werden mit einem Kationenaustauscher (Amberlite IR-112) in der H-Form entfernt. Das Fluor wird anschließend in der üblichen Weise mit Thoriumnitratlösung und alizarinsulfosaurem Natrium als Indicator titriert. Die Methode ist auch für Substanzen anwendbar, die andere Halogene außer Fluor enthalten (der $KClO_4$-Zusatz muß dann natürlich unterbleiben). H.-F. Kurandt

Eine Halbmikromethode zur Bestimmung von Fluor, Chlor und Stickstoff in organischen Substanzen beschreiben F. Brown und W. K. R. Musgrave[3]. — Eine Analysenprobe, die je etwa 10 mg der zu bestimmenden Elemente enthält, wird in einer Nickelbombe unter Verwendung eines Dichtungsringes aus Kupfer oder Nickel mit Natrium auf 600—700° C erhitzt. Nach Abkühlung wird der Inhalt der Bombe zur Zerstörung des Natriumüberschusses mit möglichst wenig Äthanol versetzt, in ein Becherglas gebracht, 2 min auf höchstens 50° C erwärmt, gekühlt und filtriert. Von dem auf 150 ml ergänzten Filtrat wird mit 50 ml die Fluorbestimmung nach Musgrave u. Mitarb.[4] oder nach Belcher u. Mitarb.[5] durchgeführt. Weitere 50 ml der Lösung werden nach Zusatz von 10 ml 0,1 m Formaldehydlösung mit 2 n Salpetersäure gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach Ansäuern mit 2 ml konz. Salpetersäure und Zugabe eines gemessenen Überschusses von 0,01 n Silbernitratlösung wird das ausgefallene Silberchlorid durch ein Whatman-Filter Nr. 50 filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden nach Zugabe von 6 Tropfen 0,05%iger wäßriger Rhodamin BS-Lösung mit 0,01 n Kaliumbromidlösung titriert. Zur Ermittelung des Stickstoffes werden 25 ml der Analysenlösung nach Zusatz von 7 ml 6 n Ammoniak und 2 Tropfen 0,1 n Kaliumjodidlösung mit Silbernitratlösung bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung titriert. Das letzte Verfahren ist bei sauerstoffhaltigen Verbindungen wegen der teilweisen Bildung von Cyanat nicht brauchbar. K. Söllner

Analysenverfahren nach Grote und Krekeler. E. W. Heine[6] gibt im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung[7] einen ausführlichen Literaturbericht (mit

---

[1] Roubal, J., J. Zdražil and F. Pícha: Chem. Listy **46**, 646 (1952); vgl. diese Z. **140**, 130 (1953).

[2] Bull. Res. Council Israel **4**, 305—306 (1954). Ministry of Defence, Jerusalem.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 29—33 (1955). Univ. Durham (England).

[4] Musgrave, W. K. R., F. Smith and J. C. Tatlow: J. chem. Soc. **1949**, 3026.

[5] Belcher, R., E. F. Caldas, S. J. Clark and A. M. G. Macdonald: Mikrochim. Acta **1953**, 283; vgl. diese Z. **145**, 362 (1955).

[6] Pharmazie **9**, 972—977 (1954). Humboldt-Univ. Berlin.

[7] Pharmazie **8**, 826 (1953); vgl. diese Z. **143**, 366 (1954).

34 Literaturnachweisen) über die Methode nach Grote-Krekeler und ihre Modifikationen zur Bestimmung des Gesamtgehaltes einiger Elemente in verbrennlichen Stoffen. Th. Breyhan

Einen raschen Mikronachweis von Arsen in organischen und anorganischen Substanzen durch Veraschung mit Magnesium arbeiteten M. Jurečeк und J. Jeník[1] aus. Es bildet sich Magnesiumarsenid, aus dem man Arsenwasserstoff entwickelt, der mit Silberdiäthyldithiocarbaminat eine granatrote bis weinrote Farbreaktion gibt. Die Methode ist auch zum Nachweis von Arsenspuren in Heilmitteln und biologischem Material verwendbar. Die Anwesenheit anderer Elemente (Stickstoff, Schwefel, Halogene, Metalle) stört nicht. — *Ausführung.* Zur Entwicklung von Arsenwasserstoff benutzt man einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliff, auf den man einen mit Hahn versehenen Einfülltrichter setzt, der bis zum Kolbenboden reicht, und der ein Gasableitungsrohr, ein Absorptionsrohr für Schwefelwasserstoff und ein Absorptionsgefäß für AsH_3 mit einer eingelegten Glasspirale aufweist. Man gibt in ein einseitig geschlossenes Rohr aus Jenaer Glas mit Rotstreifen (60 mm lang, 4 mm innerer ⌀) ungefähr 50 μg Substanz oder mit Hilfe von Glaswolle ein Mikrotröpfchen zu prüfender Flüssigkeit, und überschichtet 30 mm hoch mit einem Gemisch aus 3 T. Magnesiumpulver und 1 T. Magnesiumoxyd (p.a.). Von biologischen Flüssigkeiten verwendet man den Abdampfrückstand. Das offene Glasrohrende zieht man zu einer Capillare aus und schmelzt zu. Hierauf neigt man das Rohr unter 30° und erhitzt unter gleichzeitigem Drehen den oberen Rand der Magnesiumschicht mit voller Mikrobrennerflamme (Schutznetz!). Wenn dieser zu glühen anfängt, nähert man die Flamme der Substanz und erhitzt diese zum Glühen. Der gesamte Vorgang dauert 1—2 min. Während das Rohr auskühlt, füllt man in das Absorptionsrohr eine passende Menge der Lösung von 1 g Silberdiäthyldithiocarbaminat in 200 ml Pyridin (die Silberverbindung wird durch Mischen der Lösungen von 2,25 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat und 1,7 g $AgNO_3$ in je 100 ml Wasser, Abfiltrieren und Trocknen des Niederschlages im Vakuum hergestellt). In den Zersetzungskolben gibt man 0,2 g Magnesiumpulver und 5 ml Wasser. Das zum Auffangen von Schwefelwasserstoff bestimmte Absorptionsrohr versieht man mit eingedrehtem, mit 10%iger Bleiacetatlösung imprägniertem und befeuchtetem Papier. Vom Veraschungsrohr bricht man den leeren Teil ab, zerteilt den mit Magnesium gefüllten Abschnitt und wirft beide in den Kolben. Aus dem Einfülltrichter läßt man 40%ige Schwefelsäure so zutropfen, daß im Absorptionsrohr 1 Gasblase je Sekunde aufsteigt. Insgesamt verbraucht man 10—15 ml Säure. Die Färbung des Reagenses bei Anwesenheit von Arsen tritt binnen 10—15 min auf. Ein Blindversuch wird mit den verwendeten Chemikalien und etwa 50 μg reiner Saccharose als Testsubstanz ausgeführt.

Nach einer neuen Mitteilung von M. Jurečeк und J. Jeník[2] kann die vorstehende Nachweismethode auch zur *colorimetrischen Bestimmung von Arsen* in organischen und anorganischen Stoffen dienen. Das Beer-Lambertsche Gesetz ist bei Gehalten bis zu 50 μg As erfüllt, wenn die Vorlage mit 10 ml der Lösung von 1 g Silberdiäthyldithiocarbaminat in 200 ml Pyridin beschickt wird und die Extinktionsmessung bei 560 mμ (Grünfilter) erfolgt. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine Lösung, die 1 mg Natriumarsenit in 1 ml enthält und von der unmittelbar vor Gebrauch 10 ml auf 1 l verdünnt werden. Man verwendet 1—5 ml der verdünnten Lösung. Die Ausführung der colorimetrischen Bestimmung ist die gleiche wie die des qualitativen Nachweises. H. Freytag

[1] Chem. Listy **48**, 1771—1773 (1954) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 550—555 (1955). Chem.-technol. Hochsch., Pardubice (ČSR).

[2] Chem. Listy **49**, 264—266 (1955) [Tschechisch].

2. Qualitative und quantitative Analyse

Über die Bestimmung von aktiven Wasserstoffatomen nach dem Verfahren von Zerewitinoff stellten I. M. McAlpine und P. A. Ongley[1] zahlreiche Versuche an, um die Einflüsse der Temperatur, des Lösungsmittels und der Struktur der untersuchten Stoffe auf die Analysenergebnisse zu prüfen. Es ergab sich, daß man im allgemeinen die Temperatur von 170° C anwenden kann, ohne zu hohe Resultate

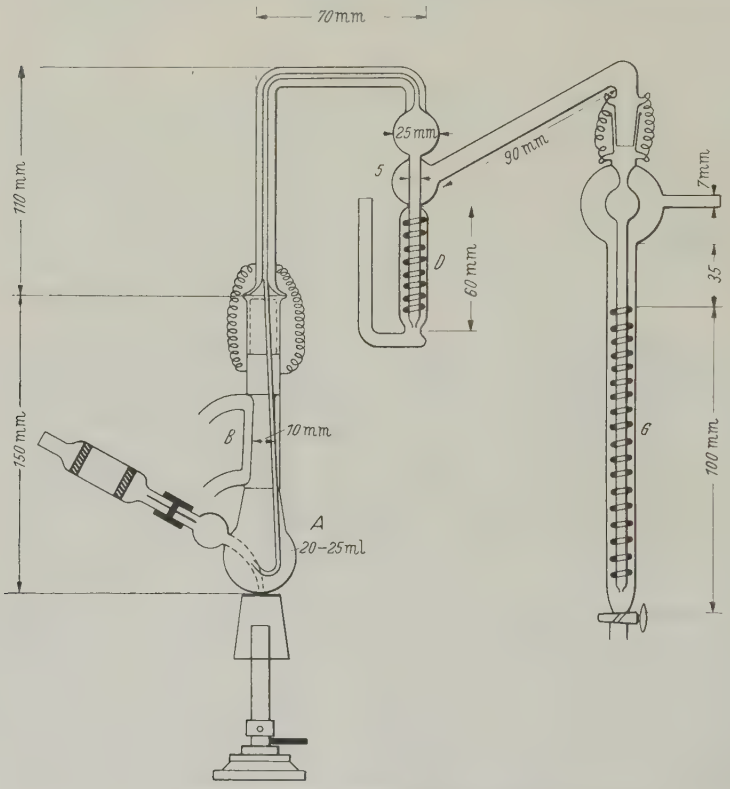


Abb. 1. Apparat zu Methoxybestimmung nach Heron und Mitarb.

befürchten zu müssen (Ausnahmen sind u. a. 2-Nitranilin, 2,6-Dioxybenzoesäure, 2,6-Diaminobenzoesäure). Bei 100° C ergeben sich bei einigen Stoffen (Phthalsäure, p-Oxybenzoesäure, Anilin usw.) bedeutend zu niedrige Werte. Das Lösungsmittel hat keinen nennenswerten Einfluß auf die Ergebnisse, wenn nur die Substanz in dem betreffenden Mittel löslich ist. Geprüft wurden die Lösungsmittel Phenetol, Anisol, Butyl-, Amyl-, Äthyläther, Pyridin. In bezug auf die Einflüsse von Atomgruppen und der Struktur sei erwähnt, daß die NO_2-Gruppe ohne Einfluß ist, daß das Bromatom im Gegensatz zum Chloratom einen aktivierenden Einfluß hat, daß sterische Hinderungen nicht festzustellen sind. Weitere Einzelheiten über die Beobachtungen an 78 Substanzen aus unterschiedlichen Stoffgruppen mögen der Originalarbeit entnommen werden. Th. Breyhan

[1] Analyt. Chemistry **27**, 55—58 (1955). Univ. Glasgow (Schottland).

Für die Mikrobestimmung von Methoxygruppen änderten A. E. Heron, R. H. Reed, H. E. Stagg und H. Watson[1] die Arbeitsweise von W. C. Easterbrook und J. B. Hamilton[2] in verschiedener Hinsicht ab und konstruierten den in Abb. 1 (S. 290) skizzierten Apparat. Nach der Reinigung mit Chromschwefelsäure und dest. Wasser und nachfolgendem Trocknen wird *A* mit 5 ml Jodwasserstoffsäure (D 1,7), 0,1 ml 30%iger unterphosphoriger Säure und 2,5 g analysenreinem Phenol beschickt. Durch das linke Ansatzrohr von *D* werden 4 ml 25%ige Natriumacetatlösung in *D* eingefüllt. Nach Einschaltung des Kühlwassers in *G* und Durchleiten eines CO_2- oder N_2-Stromes (1 ml/min) wird der Inhalt von *A* 30 min lang im Sieden gehalten. Dann werden für die Durchführung eines Blindversuchs in *G* 5 ml einer Lösung von 17,6 g Kaliumhydroxyd in 227 ml Eisessig + 2 ml Brom eingefüllt. Unter Verstärkung des Gasstromes auf 6 ml/min wird *A* 1 Std lang erhitzt. Der Inhalt von *G* wird dann quantitativ in einen Schliffkolben mit 5 ml 25%iger Natriumacetatlösung gebracht, das Brom wird durch tropfenweisen Zusatz von Ameisensäure entfärbt, bis eine zugefügte Methylrotlösung nicht mehr oxydiert wird. Dann werden 2 ml 10%ige Kaliumjodidlösung und 5 ml 10%ige Schwefelsäure zugefügt und nach 10 min langem Stehen das freigewordene Jod mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Es sollen nicht mehr als 0,2 ml verbraucht werden. Nach Neubeschickung von *G* werden 2—8 mg (je nach erwartetem Methoxylgehalt) Analysensubstanz in *A* gebracht und das Verfahren sinngemäß wiederholt. Mit einer Jodwasserstoffüllung können 7—8 Analysen durchgeführt werden. — Für die Halbmikrobestimmung verfährt man wie bei der beschriebenen Mikroausführung, nur verwendet man 12 ml einer Bromlösung mit 55 g Kaliumhydroxyd in 100 ml Eisessig + 1,5 ml Brom. Titriert wird mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. K. Söllner

Über eine Direktmethode zur Bestimmung der Methoxygruppe in Gegenwart von Borhydrid berichten A. P. Alexander, Ph. G. Bourne und D. S. Littlehale[3]. Während der Herstellung von Natriumborhydrid kommt es zur Bildung von Natriummethylat und Methoxyborhydrid. Es ist wünschenswert, dessen Menge im Endprodukt genau zu kennen. Die bisher bekannten Bestimmungsmethoden haben sich als unbefriedigend erwiesen. Die neue Methode beruht auf der Oxydation der Methoxygruppe durch vierwertiges Cer zu Ameisensäure und Rücktitration des Cer-Überschusses mit Arsenitlösung. In synthetischen Gemischen wird die Methoxygruppe auf $\pm$ 0,45% genau wiedergefunden. Die Reproduzierbarkeit beträgt $\pm$ 0,1%. Störend wirkt der in technischen Produkten vorhandene kolloid verteilte Kohlenstoff, der aber durch Erhitzen mit Salpetersäure am Rückflußkühler vollständig oxydiert werden kann. — *Ausführung.* Eine Probe, die etwa 50 mg Methoxygruppen enthält, wird in 10 ml 8 n Salpetersäure unter Eiskühlung vorsichtig gelöst. Die Lösung wird filtriert und dann im kochenden Wasserbad 10 min am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Kühlen auf Raumtemperatur gibt man 100 ml 0,1 n Ammoniumcer(IV)-nitratlösung zu, erhitzt erneut 10 min am Rückflußkühler, kühlt und versetzt mit 20 ml 6 n Schwefelsäure, 3 Tropfen 0,01 m Osmiumtetroxydlösung und 1 Tropfen Phenanthrolin-Ferrosulfatindicator. Der Überschuß von vierwertigem Cer wird mit Arsenitlösung zurücktitriert. Th. Breyhan

Eine polarographische Methode zur Bestimmung ungesättigter organischer Verbindungen beschreiben A. W. Rjabov und G. D. Panova[4]. Organische

[1] Analyst (London) **79**, 671—680 (1954). Imp. Chem. Ind. Ltd., Billingham Co., Durham und Blackley, Manchester (England).

[2] Analyst (London) **78**, 551 (1953); vgl. diese Z. **144**, 304 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 105—107 (1955). Metal Hydrides, Inc., Beverly, Mass.

[4] Dokl. Akad. Nauk SSSR., N.S., **99**, 547—549 (1954) [Russisch]. Univ. Gorki.

Verbindungen mit einer Doppel- oder Dreifachbindung werden an der Quecksilbercapillarkathode nicht reduziert. Dagegen werden diese Stoffe nach der Bromierung reduziert, wobei Brom abgespalten und in den Ionenzustand übergeführt wird. Es wurden sowohl gasförmige als auch flüssige Verbindungen untersucht. — *Ausführung.* Gasförmige Stoffe werden in einem normalen Gasanalysatorgefäß, in dem sich 40 ml, ~ 3 Mol, einer Lösung von Brom in Methanol befinden, das mit NaBr

Übersichtstabelle für die polarographische Bestimmung ungesättigter organischer Verbindungen

Ungesättigte Verbindungen	Halbwellenpotential (V) gegen gesättigte Kalomelelektrode		Grenzstrom (μA) Konz.: 0,01 m		Zur Polarographie zugesetzte Leitsalze	
	ungesättigte Verbindung	bromierter Stoff	ungesättigte Verbindung	bromierter Stoff	ungesättigte Verbindung	bromierter Stoff
Äthylen . .	—	— 1,38	—	2,4		1% Na_2SO_3 (20% Methanol)
Propylen. .	—	— 1,27	—	3,5		1% Na_2SO_3 (50% Methanol)
n Butylen .	—	— 1,41	—	1,9		,,
Isobutylen .	—	— 1,00	—	3,2		0,1 n LiCl (30% Äthanol)
Vinylchlorid	—	— 0,42	—	2,8		1% Na_2SO_3 (50% Methanol)
Dichloräthylen	—	— 0,27	—	2,2		0,1 n LiCl (50% Methanol)
Methylacrylsäuremethylester	— 1,96	— 0,08	2,2	3,3	0,1 n LiCl (30% Äthanol)	,,
Methylacrylsäure . . .	— 1,65	— 0,29	1,09	3,4	0,1 n LiCl (50% Äthanol)	,,
Acrylsäurebutylester .	— 1,95	— 0,14	1,9	1,76	0,01 n LiCl (20% Äthanol)	0,01 n LiCl (50% Äthanol)
Methylacrylsäurebutylester	— 2,07	— 0,15	1,97	1,3	0,01 n LiCl (30% Äthanol)	,,
Acrylnitril .	— 2,1	1. Welle — 0,2 2. Welle — 1,1	3,87	1. Welle 1,76 2. Welle 3,51	0,005 n LiCl	,,
Allylalkohol	—	— 1,08	—	2,4		0,1 n LiCl (50% Methanol)

gesättigt ist, absorbiert. Danach wird die Flüssigkeit in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und 5—10%ige Ammoniaklösung bis zum Entfärben der Bromfarbe hinzugegeben. Um hierbei eine zu starke Erhitzung zu vermeiden, wird das Ammoniak in kleinen Anteilen hinzugefügt und der Kolben mit Wasser gekühlt. Der Kolben wird nun mit der Lösung eines indifferenten Elektrolyten (Na_2SO_3 oder LiCl in Methanol oder Äthanol) aufgefüllt und polarographiert. Die Untersuchung flüssiger Verbindungen wird in analoger Weise durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, sowohl Einzelkomponenten als auch Mehrstoffsysteme zu untersuchen, zumal ungesättigte organische Säurederivate bereits ohne vorherige Bromierung polarographiert werden können. Die Tabelle gibt eine Übersicht der Ergebnisse und Bedingungen der Polarographie. H.-F. KURANDT

Über die Polarographie niederer organischer Peroxyde (*Wasserstoffperoxyd, Methyl-, Äthyl- und tert.-Butyl-Hydroperoxyd, Diäthylperoxyd und die drei niedersten Acylhydroperoxyde*) berichten H. BRÜSCHWEILER und G. J. MINKOFF[1]. Zur Vermeidung einer Zersetzung an der Agar-, Gelatine- oder Glasfrittenbrücke zur Kalomelelektrode wird in der in Abb. 1 wiedergegebenen Zelle mit einer besonders weiten Brücke gearbeitet, bei der außerdem für eine möglichst kleine Quecksilberoberfläche ($< 0{,}3$ cm²) gesorgt ist. Die Zelle wird mit 15 ml Lösung gefüllt, die 7—10 min lang mit Stickstoff durchperlt wird, und die dann erst kurz vor Aufnahme des Polarogramms durch Stickstoff bis zum Brückenstopfen bei *A* (Lithiumsulfat-Gelatine) hinaufgedrückt wird. Es wird in 0,1 m Lithiumsulfatlösung polarographiert ($t = 3{,}9$ sec, $m = 1{,}38$ mg/sec, $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}56$; 55 cm Hg-Säule). Die anodische Stufe von Wasserstoffperoxyd wird bei —0,05 V, der Diffusionsstrom von Acylhydroperoxyden stets bei —0,20 V, von allen andern Peroxyden bei —1,60 V gemessen und gegen den Grundstrom korrigiert. In allen Fällen herrscht für 10^{-5} bis $3 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen Konzentrationsproportionalität. — Zur *Wasserstoffperoxydanalyse* wird ein Zusatz von Lithiumhydroxyd empfohlen (0,01 m). Wasserstoffperoxyd kann in etwas stärker alkalischer Lösung (1 ml 1 n LiOH-Lösung je 25 ml) durch Zusatz von Lanthanacetat (1 ml 0,2 m Lösung) gefällt werden, so daß die Polarographie der übrigen Peroxyde dann nicht gestört wird. — Die Halbstufenpotentiale der Hydroperoxyde werden mit wachsender Alkylgruppe edler und sind p_H-abhängig. Ihre Stufen können mit Titansalz unterdrückt werden. Diäthylperoxyd, das erst nach Belüften mit Stickstoff zugesetzt werden darf, hat ein p_H-unabhängiges Halbstufenpotential. Acylhydroperoxyde werden in saurer Lösung polarographiert (1 ml 0,1 n Schwefelsäure je 25 ml). Hier wie bei Diäthylperoxydlösungen reichen 3 Tropfen einer 0,04%igen Naphthollösung zur Unterdrückung eines Maximums aus. Bei Acylverbindungen in höheren Konzentrationen wird außerdem ein nicht unterdrückbares, kleines Maximum bei etwa + 0,3 V beobachtet. Bei Acylverbindungen

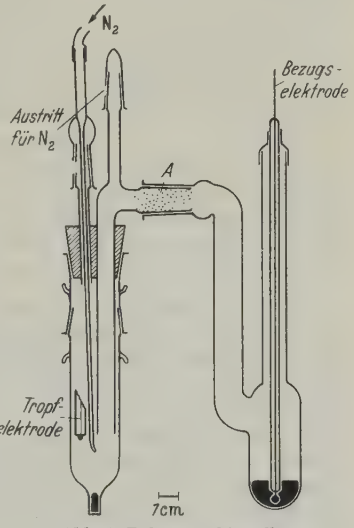


Abb. 1. Polarographierzelle nach BRÜSCHWEILER und MINKOFF

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 186—200 (1955). Imp. College Sci. Technol., London.

kann sich auch eine Hydrolyse störend auswirken; auch sie sind mit Lanthanacetat fällbar. — Unter Ausnutzen aller dieser Unterschiede können auch Gemische von Wasserstoffperoxyd, Methyl-, tert.-Butyl-Hydroperoxyd, Acylhydroperoxyden und Diäthylperoxyd polarographisch vollkommen analysiert werden. Es wird auch auf Wege zur Analyse neben Aldehyden hingewiesen. K. Cruse

Die Mikroidentifizierung von Alkylhalogeniden, O-Alkyl- und N-Alkylgruppen gelingt nach M. Večeřa und J. Gasparič[1], indem man zunächst nach dem früher[2] beschriebenen Verfahren mit Thioharnstoff umsetzt und die erhaltenen Produkte (Alkylisothiuronsalze) dann mit Hilfe der *Papierchromatographie* isoliert. 1 mg Probe genügt zur Identifizierung der einzelnen Bestandteile in Gemischen mehrerer Alkylhalogenide. Auch Mischungen von Äthern lassen sich identifizieren, dagegen ist die Trennung isomerer Alkyle nicht möglich. — *Chromatographie.* Man tüpfelt auf ein Filterpapier Sch. & Sch. 2043b oder Whatman Nr. 1 (13 × 35 cm) 2,5 cm vom Rand in 2 cm-Abständen je 6 μl der 0,5—1%igen acetonischen Lösungen der Alkylisothiuronsalze. Zum Entwickeln eignet sich am besten das Gemisch n-Amylalkohol—Eisessig—Wasser (45:15:10). Es wird 17—18 Std absteigend chromatographiert und dann 10—15 min bei 105° C getrocknet. Zum Sichtbarmachen dient eine 0,04%ige Lösung von Bromkresolgrün in Alkohol. Die Flecken erscheinen blau auf gelben Grund. Etwa vorhandener, nicht umgesetzter Thioharnstoff stört nicht, wenn nicht allzu große Mengen davon vorliegen. A. Kurtenacker

Die Identifizierung der Alkohole (C_2 bis C_{18}) kann nach G. G. Warren und F. W. Matthews[3] auf Grund der Röntgen-Pulverbeugungsdaten ihrer Kaliumxanthogenatderivate erfolgen. Diese sind leicht herzustellen, indem man stöchiometrische Mengen KOH und CS_2 zu dem Alkohol zufügt und die Verbindung mit Äthyläther fällt. In der Arbeit sind die Beugungsdaten von 27 Alkoholen tabellarisch wiedergegeben[4]. A. Kurtenacker

Die polarographische Bestimmung von nitrierten aliphatischen Verbindungen läßt sich nach R. Miquel und A. Condylis[5] zuverlässig durchführen, wenn entweder mit Lanthanacetat-Bariumchloridlösung (9 bzw. 11 g je Liter) oder noch besser mit Cer(III)-sulfat in schwefelsaurer Lösung (5 bzw. 3—4 g Schwefelsäure im Liter) als Leitsalz gearbeitet wird. Die Stufen sind dann gut auswertbar, ihre Höhen auch über lange Zeiten konstant und der Konzentration linear proportional. — *Arbeitsvorschrift.* Der Grundlösung (p_H 2) wird soviel Probe zugesetzt, daß der Nitroparaffingehalt zwischen 10^{-4} und 10^{-3} m liegt. Ohne Zusatz eines Maximumunterdrückers und vor allem *ohne* Entfernen des gelösten Sauerstoffs wird dann direkt in üblicher Weise polarographiert. Die Diffusionsstromstärken in μA für Nitromethan, Nitroäthan und Nitropropan folgen der Beziehung $I = aC + b$, wobei C die Konzentration, b eine Stoffkonstante (je nach der zu analysierenden Nitroverbindung, hier 1,65 bzw. 0,95 bzw. 0,65) und a eine Konstante darstellt, die von der Tropfcapillare abhängt. ($I - b$) erweist sich als der Konzentration streng linear proportional. K. Cruse

[1] Chem. Listy **48**, 1360—1363 (1954) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1175—1178 (1954). Forsch.-Inst. f. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR).

[2] Jurečeк, M., und M. Večeřa: Chem. Listy **47**, 274 (1953); vgl. diese Z. **142**, 139 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1985—1987 (1954). Canadian Industries (1954), Ltd., McMasterville, Quebec (Canada).

[4] Über den Röntgenapparat und die verwendete Technik vgl. F. W. Matthews, G. G. Warren und J. H. Michell, Analyt. Chemistry **22**, 514 (1950).

[5] Bull. Soc. chim. France **1955**, 236—239. R.N.S.C. de Toulouse (Frankreich).

Die photometrische Bestimmung von quaternären Ammoniumsalzen und gewissen Aminen durch Verbindungsbildung mit Indicatoren werden grundlegend von C. W. Ballard, J. Isaacs und P. G. W. Scott[1] überarbeitet. Nach Überprüfung der gebräuchlichen Methoden wird folgende *Arbeitsweise* empfohlen. Zu 20 ml Chloroform fügt man 5,0 ml einer einwertigen quaternären Ammoniumsalzlösung (max. 2 mikro-mol), 1,0 ml Bromthymolblaulösung (0,15 g gereinigter Farbstoff[2] + 0,15 g Na_2CO_3/100 ml), 20,0 ml Pufferlösung (7,5 ml frisch bereitete 0,1 m Citronensäure mit 0,2 m $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ auf 100 ml verdünnen, p_H 7,5) und schüttelt 2 min heftig. Danach läßt man 2 min die Phasen absitzen und läßt das Chloroform in einen verschließbaren Glaskolben, der 0,4 g Glaswolle enthält, ab. Die Extraktion wiederholt man mit 2 weiteren Portionen Chloroform. Die vereinigten Extrakte schüttelt man gut durch, läßt 1 min stehen und dekantiert in einen 100 ml-Meßkolben, der 25,0 ml Borsäurelösung enthält. (Man löst 5,0 g H_3BO_3 in wasserfreiem Äthanol, fügt 20 ml Wasser zu und füllt mit wasserfreiem Äthanol auf 200 ml auf.) Man wäscht den Kolben und die Glaswolle mit äthanolfreiem Chloroform und füllt damit zur Marke auf. Die Messung erfolgt gegen Chloroform in 20 mm-Küvette bei 420 mμ. Die Eichkurven werden mit entsprechenden quaternären Ammoniumsalzen unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. — Folgende Salze (1 mg/5 ml) zeigen gradlinige Eichkurven: *Gallamintriäthyljodid, Pentapyrrolidinbitartrat, Decamethoniumjodid, Hexamethoniumbromid, Tetraäthylammoniumbromid, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenoxy-methyldimethylbenzylammoniumchlorid, Dimethylbenzyl-p-nitrophenoxy-methylammoniumchlorid, 2,4-Dichlorphenoxy-methyltriäthylammoniumchlorid.* 5 mg Na_2SO_3, 0,06 mg Chlorbutanol, 0,1 g Dextrose und Lactose und 2,7 mg Polyvinylpyrrolidon haben keinen Einfluß auf die Bestimmung, während Laurylsulfat die Extinktion etwas herabsetzt. Die beschriebene Methode ist für alle quaternären Ammoniumverbindungen anwendbar mit Ausnahme der Stoffe mit niedrigem Molekulargewicht, z. B. der Tetramethylammonium- oder Cholinsalze. H. Pohl

Über den Nachweis von β- Oxyäthylaminen auf Grund der thermischen Zersetzung mit Natriumchloracetat berichtet M. J. Rosen[3]. Die quartäre β-Oxyäthylamingruppe, die in oberflächenaktiven Stoffen eine wichtige Rolle spielt, zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Acetaldehyd. Man erkennt diesen an der blauen Farbe, die entsteht, wenn man die flüchtigen Reaktionsprodukte in eine Nitroprussidnatriumlösung einleitet, die gleichzeitig Diäthanolamin enthält. — *Methode.* 0,2 g des zu untersuchenden Materials (oder 4 Tropfen) werden zusammen mit 0,2—0,3 g Natriumchloracetat und 1—1,5 ml Tetraäthylenglykoldimethyläther in ein 5 ml-Reagensglas gebracht, einige Sekunden heftig geschüttelt, in eine Schräglage von 30° gebracht und mit einem Stopfen versehen, der ein 60° nach abwärts geneigtes Rohr trägt. Dieses endet auf der Oberfläche der Reaktionslösung, die aus 1 ml Wasser und 2 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung (20 g/50 ml Wasser + 450 ml Methanol) besteht. Die Lösung im Reagensglas wird jetzt 5 min mit kleiner Flamme so erhitzt, daß Gasblasen durch die Reagenslösung passieren (1 Blase/sec). Tritt während der Destillation eine blaue Farbe in der Vorlage auf, so ist die Reaktion positiv. Ist die Färbung nur schwach blau, so läßt man die Vorlageflüssigkeit 10 min stehen und beobachtet dann wieder. Wenn sich die Farbe verstärkt hat, gilt die Reaktion ebenfalls als positiv. Bleibt dagegen die schwachblaue Färbung oder verblaßt sie, so wird die Reaktion als negativ angesehen. Eine Tabelle über den Ausfall der Reaktion zahlreicher Amine und stickstoffhaltiger oberflächenaktiver Substanzen zeigt die Brauchbarkeit des Verfahrens. Th. Breyhan

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **6**, 971—985 (1954). May & Baker, Ltd. (England).
[2] Wilson: J. Assoc. off. agric. Chemists **34**, 343 (1951).
[3] Analyt. Chemistry **27**, 114—116 (1955). Brooklyn College, Brooklyn, N. Y.

Über die elektrometrische und speziell polarographische Bestimmung von Carbonylgruppen liegt ein ausführlicher Bericht von Ch. Prévost und P. Souchay[1] vor. Carbonylgruppen können elektrometrisch direkt nur dann bestimmt werden, wenn es sich um wirklich reversible Redoxtitrationen handelt (nur bei Chinonen), wenn sehr starke Reduktantien verwendet werden (Titration mit $LiAlH_4$ in Tetrahydrofuran[2]) oder wenn elektrolytisch an der Tropfelektrode reduziert wird. Indirekte elektrometrische Bestimmungen lassen sich über die Oximierung[3] oder über die Bildung einer Hydrogensulfitverbindung[4] ausführen. Zur polarographischen Bestimmung als der empfindlichsten werden eingehend Grundlagen, Reduktionsmechanismen von Substanzen mit einer bzw. zwei Carbonylgruppen (auch mit benachbarter Doppelbindung), die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Struktur der Verbindungen, sowie von der Natur der Substituenten diskutiert. Schließlich wird auch auf die indirekte polarographische Analyse einfacher Ketone, von Ketonen mit Äthylenbindungen und von stabilen Hydraten (Mesoxalsäure) eingegangen, die einer direkten polarographischen Bestimmung nicht zugänglich sind. In einem Anhang wird auf die Redoxpotentiale nach H. Adkins und Cox[5] hingewiesen. Die Zusammenfassung enthält über 50 Literaturhinweise.

K. Cruse

Die Abtrennung carbonylhaltiger Substanzen aus Stoffgemischen führt C. Collin-Asselineau[6] unter Verwendung der von A. Girard und G. Sandelesco[7] eingeführten Verbindungen *Hydrazidoäthanoyl-trimethylammoniumhydrochlorid (Reagens T)* oder *Hydrazidoäthanoyl-pyridiniumhydrochlorid (Reagens P)* durch. Das in absolutem Äthanol gelöste Substanzgemisch, aus dem ein Keton isoliert werden soll, wird nach Zusatz eines der beiden Reagentien und Ansäuern mit Essigsäure erhitzt, wobei die Ketoverbindungen Hydrazone bilden, die sich durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser und ihre völlige Unlöslichkeit in Äther auszeichnen. Nach Entfernung des Äthanols wird der Reaktionsansatz in Wasser aufgenommen und die Lösung durch erschöpfende Ausschüttelung mit Äther von allen Begleitstoffen befreit. Die in der wäßrigen Lösung verbliebenen Hydrazone werden durch Zusatz von Mineralsäure gespalten, worauf die in Freiheit gesetzten Ketone nach bekannten Methoden isoliert werden können. Verf. beschreibt die Gewinnung von *Griseofulvin, Oestron, Strophantidin* und einer Anzahl anderer Ketoverbindungen und führt auch einige Substanzen an, bei denen die geschilderte Reaktion nicht durchführbar ist. Er bespricht außerdem mehrere analog reagierende Stoffe.

K. Söllner

Die Niederschläge von Aldehyden mit Dimedon (Dimethyl-5,5-Cyclohexandion-1,3) wurden von Cl. Duval und N. Dat Xuong[8] in bezug auf ihre Beständigkeit beim Erhitzen untersucht. 26 verschiedene Aldehyde wurden in alkoholischer Lösung (Formaldehyd in wäßriger Lösung) mit einer Lösung von Dimedon in 50%igem Äthanol (3 Mole Dimedon je Mol Aldehyd) gefällt. Nach kurzem

[1] Chim. analytique **37**, 3—15 (1955). Fac. des Sciences, Paris und Rennes.

[2] Higuchi, T., C. J. Lintner and R. H. Schleif: Science **111**, 53 (1950); vgl. diese Z. **132**, 189 (1951).

[3] Byrne, R. E.: Analyt. Chemistry **20**, 1245 (1948). H. R. Roe and J. Mitchell jr.: Analyt. Chemistry **23**, 1758 (1951); vgl. diese Z. **138**, 142 (1953).

[4] Siggia, S., and W. Maxcy, Analyt. Chemistry **19**, 1023 (1947).

[5] J. Amer. chem. Soc. **60**, 1151 (1938).

[6] Chim. analytique **36**, 257—267 (1954).

[7] Helv. chim. Acta **19**, 1095 (1936).

[8] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 47—49 (1955). École Nation. Supérieure de Chimie, Paris.

Stehen bei 50° C ließ man die Niederschläge absitzen, filtrierte oder zentrifugierte, wusch mit der verdünnten alkoholischen Lösung des Reagenses und nahm dann auf der Thermowaage die Thermolysekurven der Stoffe auf. Dimedon selbst schmilzt bei 148—149° C, beginnt sich aber bereits bei 107° C unter Gewichtsabnahme zu zersetzen. Die Dimedonate erweisen sich als viel weniger beständig als die früher[1] untersuchten Dinitro-2,4-phenylhydrazone; sie sind aber weniger löslich als diese. Die Aldehydbestimmungen in Form der Dimedonate sind genau, wenn man beim Trocknen unterhalb der Zersetzungstemperaturen bleibt, die für n-Nonanal und n-Decanal bereits bei 94 bzw. 85° C, für die anderen bei 104—233° C liegen.

H. Kurtenacker

Die Identifizierung einiger α-Dicarbonylverbindungen auf dem Papierchromatogramm kann nach A. Harjanne[2] wie folgt vorgenommen werden. Die genannten Verbindungen werden mit o-Phenylendiamin zur Reaktion gebracht, wobei sich Chinoxalinderivate bilden, die zunächst isoliert und als solche in üblicher Weise chromatographiert werden und im UV-Licht entweder visuell durch ihre Fluorescenz oder auch mittels einer UV-Kontaktkopie erkannt werden können. Dieses Prinzip erscheint dem Verf. günstiger als ein früher von Th. Wieland und E. Fischer[3] gemachter Vorschlag, die Ketosäuren als freie Säuren wandern zu lassen und mit dem Phenylendiamin lediglich zu besprühen, in welchem Falle die Eigenluminescenz des Phenylendiamins ganz erheblich stört. — *Arbeitsweise.* Die Chinoxalinverbindungen wurden nach D. C. Morrison[4] hergestellt, wobei die Kondensation durchweg in wenigen Minuten eintritt. Die Reaktionsprodukte werden über Nacht (im Falle des 2-Ketogluconats 5 Tage lang) im Kühlschrank stehengelassen, die Fällung auf Papier filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Silicagel getrocknet. Darauf werden die isolierten Chinoxaline zu je 1% (das der 2-Ketogluconsäure zu 0,5%) in Ammoniak-Äthanolgemisch (1 Vol 25%iges Ammoniak + 49 Vol 95%iges Äthanol) gelöst, erforderlichenfalls unter schwachem Erwärmen im Wasserbad. Die Lösungen dienen zur Chromatographie in auf- oder absteigender Technik, und zwar am besten mit einem n-Butanol—Ammoniak—Wassergemisch, mäßiger auch mit n-Butanol—Pyridin—Wasser (6:4:3). Der vorerwähnte Butanol-Ammoniakentwickler wird durch Mischen gleicher Teile von n-Butanol und 2 n Ammoniak im Scheidetrichter hergestellt, worauf die organische Phase zu verwenden ist. Zur Sichtbarmachung der Tüpfelflecke wurde entweder eine UV-Kontaktkopie auf Papier „Gevaert Document Contact" mit dem Hanau UV-Strahler NK 20/40 hergestellt (Belichtungszeit 10 sec bei 55 cm Abstand der Strahlungsquelle). Zur direkten visuellen Erkennung empfiehlt sich die kürzerwellige UV-Strahlung einer Lampe für Mineralanalyse mit der Wellenlänge 253,7 mμ. Als R_f-Werte (in absteigender Technik) werden angegeben für die Reaktionsprodukte von α-Ketoglutarsäure 0,16, 2-Ketogluconsäure 0,34, Oxalessigsäure 0,83, Brenztraubensäure 0,83, Diacetyl 0,93, Glyoxal 0,97. Das Reagens o-Phenylendiamin selbst weist einen R_f-Wert von 0,77 auf.

R. Klockmann

Zur colorimetrischen Bestimmung von Formaldehyd verwenden K. Dušek und S. Hudeček[5] Methylviolett BB extra (MV) an Stelle des Fuchsins im Schiffschen

[1] Duval, Cl., und N. Dat Xuong: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 520 (1954); vgl. diese Z. **144**, 46 (1955).

[2] Suomen Kemistilethi, Ser. B., **28**, 37—40 (1955), Univ. Helsinki (Finnland).

[3] Naturwissenschaften **36**, 219 (1949).

[4] J. Amer. chem. Soc. **76**, 4483 (1954).

[5] Chem. Listy **48**, 1628—1633 (1954) [Tschechisch]. Forsch.-Anst. synth. Harze, Pardubice (ČSR).

Reagens. Man löst 0,5 g MV in 400 ml heißem dest. Wasser und fügt nach dem Abkühlen 5 ml konz. Salzsäure und 12,1 g Natriumsulfit hinzu. Nach dem Auflösen versetzt man mit weiteren 5 ml konz. Salzsäure und verdünnt auf 500 ml mit Wasser. Man läßt 8 Std bei Raumtemperatur stehen, gibt 0,5 g fein zerkleinerte Aktivkohle zu und filtriert 5 min später, wodurch die Lösung völlig farblos wird. Mit zunehmendem Alter steigt die Empfindlichkeit des Reagenses an. 24 Std alte Lösungen sind am besten verwendbar. Je mehr Natriumsulfit in der MV-Lösung enthalten ist, um so unempfindlicher ist das Reagens. Zur Colorimetrierung versetzt man 1 ml der zu analysierenden Formaldehydlösung mit 5 ml McIlvaine-Puffer (p_H 3), mit 5 ml MV-Reagens und mißt im Bereich des Absorptionsmaximums (578 mμ). Das Beer-Lambertsche Gesetz ist im Bereich von 0—0,55 mg/ml Formaldehyd erfüllt. Acetaldehyd spricht bei p_H 3 auf das MV-Reagens viel weniger als auf das Schiffsche Reagens an; nach 1stündigem Stehen kann Formaldehyd neben der 2—3fachen Acetaldehydmenge ermittelt werden, da die durch Acetaldehyd verursachte Färbung in dieser Zeit verschwindet. Nach 10 Std blaßt auch die durch größere Acetaldehydmengen hervorgerufene Färbung völlig aus, so daß Formaldehyd auch neben großen Mengen Acetaldehyd zu colorimetrieren ist. Crotonaldehyd verhält sich ähnlich wie Acetaldehyd, während das MV-Reagens auf Butyraldehyd nicht einwirkt. H. Freytag

Für die Bestimmung von Hexamethylendiamin eignet sich nach Untersuchungen von R. Carpignano und G. Musso[1] die gravimetrische Methode als Chloroplatinat und die colorimetrische Methode mit Natriumnitroprussiat. – *Gravimetrisches Verfahren.* 0,1—0,2 g der Base löst man in 5 ml Alkohol, versetzt mit 2,5 ml konz. Salzsäure und mit einem Überschuß einer 10%igen wäßrigen Lösung von Chloroplatinsäure. Der Überschuß soll 20% betragen. Man läßt das Reaktionsgemisch 24 Std stehen und filtriert durch einen bei 100° C konstant getrockneten Filtertiegel. Zum Waschen des Niederschlages benutzt man 15 ml einer Lösung von 7,5 ml Wasser und 7,5 ml Äthanol. Man beendet das Waschen, bis 2 ml der Waschflüssigkeit nach dem Alkalisieren mit Kalilauge mit Formaldehyd keine Trübung zeigen. Den Tiegel trocknet man bis zur Gewichtskonstanz bei 100° C. (Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $C_6H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6$). — *Colorimetrie.* In ein Colorimeterglas, das 0,5 ml bidest. Aceton und 0,5 ml einer 0,5%igen wäßrigen Natriumnitroprussiatlösung enthält, pipettiert man 10 ml der Hexamethylendiaminlösung, schüttelt einige Sekunden und mißt die Farbintensität bei 530 und 550 mμ (der Bande maximaler Absorption) in kurzen Zeitintervallen so lange, bis der Minimalwert abgelesen wird. Aus diesen Werten, die man logarithmisch auf der Ordinate gegen die Konzentration der Base in Gramm% aufträgt, erhält man die Eichkurve. Sie gehorcht dem Beer-Lambertschen Gesetz im Bereich von 0,01 bis 0,08 g. Zur eigentlichen Bestimmung verfährt man ebenso. Die Ergebnisse sind befriedigend. H. Freytag

Eine Mikrobestimmungsmethode für Brom oder Chlor in N-halogenierten Imiden wird von M. Z. Barakat und M. F. Abd El-Wahab[2] beschrieben. — Mikromengen von N-Brom- oder N-Chlor-succinimid scheiden aus Kaliumjodid in essigsaurer Lösung Jod ab, das mit Natriumthiosulfat titriert werden kann. — *Ausführung.* Zu einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 10 ml 3%iger Essigsäure wird ein aliquoter Teil einer Lösung bekannter Konzentration der zu untersuchenden Lösung gegeben (Erlenmeyer-Kolben mit Glasstopfen) und mit einer Thiosulfatlösung passender Normalität unter Verwendung von Stärke als Indicator titriert.

[1] Ann. Chimica **44**, 821—826 (1954). Univ. Turin (Italien).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1973—1974 (1954). Univ. Abbassia, Cairo (Ägypten).

Nach den mitgeteilten Analysenergebnissen können 50—5000 μg N-Brom- bzw. N-Chlorsuccinimid auf etwa 1—2% genau oder genauer bestimmt werden.

Th. Breyhan

Die Bestimmung kleiner Mengen freier und gebundener Cyanwasserstoffsäure in Acrylnitril führen R. L. Maute und M. L. Owens jr.[1] nach folgenden Verfahren durch. *Gesamtcyanid.* Zur Bestimmung kleiner Mengen eignet sich am besten die Methode von I. M. Kolthoff[2], die auf der quantitativen Oxydation von Phenolphthalin zu Phenolphthalein durch Kupfer(II)-Ion in Gegenwart von Cyanid beruht. — In einem 50 ml-Meßkolben werden 25 ml sauerstofffreies, frisch dest. Wasser mit 10 ml Phosphatpuffer (2,14 g Na_2HPO_4 in 1 Liter Wasser), 2 ml 0,1 n Natronlauge und 5 ml Phenolphthalin (Ph)-Reagens (3 ml einer Lösung von 0,05 g Ph in 100 ml Äthanol werden mit 97 ml 0,02%iger Kupfersulfatlösung verdünnt. Frisch zu bereiten!) versetzt. Dann werden 2 ml der Acrylnitrilprobe zugefügt, unter Schütteln gelöst und genau 5 min später werden 2 ml Stabilisierungslösung (5,0 g Na_2SO_3 und 0,224 g Triäthanolaminhydrochlorid in 100 ml Wasser) zugegeben. Nach Verdünnen des Ansatzes auf 50 ml wird sofort im Beckman B-Spektrophotometer in 50 mm-Zelle bei 525 mμ die Lichtabsorption gemessen und gegen die Werte einer nach analogem Verfahren hergestellten Eichkurve verglichen. Die Methode ist bei HCN-Mengen bis zu 10 ppm. mit einem Fehler von $\pm$ 0,5 ppm. anwendbar; von 15—50 ppm. Cyanid betragen die Fehler $\pm$ 2 ppm. Sind größere Mengen Cyanid vorhanden, so kann deren Bestimmung auch durch Titration nach Liebig-Denigès oder potentiometrisch nach Müller und Lauterbach erfolgen (vgl. Original). *Freie Cyanwasserstoffsäure.* 30 ml Wasser und 80 ml Methanol werden nach Zusatz einiger Tropfen 0,1%iger Thymolblaulösung mit 3%iger Schwefelsäure auf p_H 1—2 (Indicator rosa) angesäuert. Nach Zusatz von 20 ml 0,025 n Silbernitratlösung werden 50 ml der Analysenprobe zugefügt, nach kräftigem Rühren läßt man absetzen, filtriert durch eine Glasfritte und wäscht den Niederschlag mit kleinen Mengen Wasser aus. Filtrat und Waschwässer werden unter Rühren mit frisch eingestellter 0,025 n Natriumjodidlösung potentiometrisch zurücktitriert, wobei ein Beckman p_H-Meter mit Silber-Indicatorelektrode und Hg^{I}-Hg^{II}-K_2SO_4-Bezugselektrode benützt wird. Der Äquivalenzpunkt liegt bei 250 bis 300 mV.

K. Söllner

Zum stufenweisen oxydativen Abbau von mit ^{14}C markiertem Lactat und Acetat empfehlen J. Katz, S. Abraham und I. L. Chaikoff[3] die nachstehenden Reaktionsfolgen:

$$\overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}HOH \cdot \overset{1}{C}OOH \xrightarrow{+\ KMnO_4 + H^+} \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}OOH + \overset{1}{C}O_2 \qquad (1)$$

$$\overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}OOH \xrightarrow{+\ NaN_3 + H_2SO_4} \overset{3}{C}H_3NH_2 + \overset{2}{C}O_2 \qquad (2)$$

$$\overset{3}{C}H_3NH_2 \xrightarrow{+\ KMnO_4 + OH^-} \overset{3}{C}O_2. \qquad (3)$$

Die Reaktionen werden in dem früher[4] beschriebenen einfachen Verbrennungs-Diffusionsapparat ausgeführt. Zur Oxydation nach (1) bringt man 200 Mikromole

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1723—1725 (1954). Monsanto Chem. Co., Texas City, Texas (USA).

[2] Diese Z. **57**, 1 (1918).

[3] Analyt. Chemistry **27**, 155—156 (1955). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[4] Katz, J., S. Abraham und N. Baker: Analyt. Chemistry **26**, 1503 (1954); vgl. diese Z. **147**, 148 (1955).

Lactat in den Erlenmeyer-Kolben, in das mittlere Röhrchen kommt 1 ml eingestellter carbonatfreier Natronlauge. Zur Lactatlösung fügt man sofort 2 ml 5%ige $KMnO_4$-Lösung in 2 n Schwefelsäure, evakuiert, erhitzt 30 min auf 80° C, kühlt und bestimmt das Carbonat in der Natronlauge wie früher angegeben. Die verbliebene Acetatlösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen. In einem aliquoten Teil kann man den Gesamtkohlenstoff (α- und β-C des Lactats) wie früher durch Oxydation mit Persulfat bestimmen, ein anderer Teil wird zur Bestimmung nach (2) zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 0,2 ml 100%iger Schwefelsäure und 30 mg Natriumazid in dem evakuierten Erlenmeyer-Kolben 1 Std auf 80° C erhitzt. Nach dem Abkühlen bringt man 2 ml CO_3^{2-}freie Natronlauge ein, läßt 1 Std zur Absorption stehen, öffnet und fällt mit Ba-Salz. Da der Niederschlag $BaSO_3$ enthalten kann, zersetzt man ihn nochmals mit Säure in Gegenwart von H_2O_2 und bestimmt erst dann das CO_2 wie oben. Zur Durchführung der Reaktion (3) destilliert man zunächst das Methylamin aus alkalischer Lösung in einen zweiten Kolben, fängt in Schwefelsäure auf, macht mit 1 ml 2 n Natronlauge alkalisch, setzt 3 ml 5%ige $KMnO_4$-Lösung zu, erwärmt nach dem Evakuieren 30 min auf 80° C und verfährt weiter wie angegeben. K. Brodersen

Über die Bestimmung ungesättigter aliphatischer Säuren durch „reversed phase"-Chromatographie berichten W. M. L. Crombie, R. Comber und S. G. Boatman[1]. Diese von anderen Autoren bereits für gesättigte Säuren (C_{12} –C_{18}[2]; C_{10}—C_{24}[3]) sowie zur Unterscheidung einzelner ungesättigter und gesättigter Säurepaare[4] angewendete Technik wurde mittels Howard-Martinschen Säulen mit paraffinimprägnierter Kieselgurfüllung zunächst auf eine große Zahl ungesättigter Säuren übertragen, deren Trennung untereinander befriedigend gelingt. Als Eluans dienen dabei Aceton-Wassergemische mit Bromthymolblauzusatz. Einzelne gesättigte Säuren werden leider mit so ähnlicher Geschwindigkeit ausgewaschen, daß eine Trennung von ihnen in ein und demselben Arbeitsgang nicht gelingt. Man unterwirft in diesem Fall die Probe der Bertramschen Oxydationsmethode mit alkalischem Permanganat, die durch selektiven Abbau der ungesättigten Säuren zu Verbindungen mit schnellerer Auswaschgeschwindigkeit als der der Myristinsäure ihre Abtrennung von den gesättigten Säuren ermöglicht. Myristinsäure selbst und längerkettige gesättigte Verbindungen werden nach der Oxydation unverändert aufgefangen und mittels eines zweiten Durchlaufes durch die Säule bestimmt. Die Menge an ungesättigten Fettsäuren errechnet sich aus der Differenz. Das Verfahren erscheint zur Fettsäureanalyse in vielen natürlichen Ölen sehr geeignet; seine Resultate stehen mit Werten aus anderen Bestimmungsmethoden in guter Übereinstimmung. Wegen Einzelheiten der technischen Durchführung sowie eine ausführliche Diskussion der Grundlagen darf auf die Originalarbeit verwiesen werden. R. Klockmann

Die Autoxydationsprodukte der Metacrylate, nämlich Peroxyde und Brenztraubensäure, lassen sich nach M. Bohdanecký und J. Exner[5] polarographisch mit einem relativen Fehler von $\pm$ 2% (Peroxyde) bzw. $\pm$ 5% (Brenztraubensäure) in Benzol-Methanollösung (1 : 1) mit 0,3 m LiCl-Lösung als Grundelektrolyt bestimmen. Die Grenze der Bestimmbarkeit liegt bei 0,04 mMol/Liter Peroxydsauerstoff der Monomeren und 0,001% Brenztraubensäure. Die Ergebnisse stimmen mit den

[1] Biochemic. J. **59**, 309—316 (1955). Univ. Southampton (England).

[2] Popják, G., and A. Tietz: Biochemic. J. **56**, 46 (1954).

[3] Silk, M. H., and H. H. Hahn: Biochemic. J. **56**, 406 (1954).

[4] Savary, P., u. P. Desnuelle: Bull. Soc. chim. France **1953**, 939.

[5] Chem. Listy **48**, 1506—1510 (1954) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. synth. Harze, Pardubice (ČSR).

jodometrisch ermittelten Werten überein. Polarographiert wird von 0 bis – 1,4 V nach Entfernung des Luftsauerstoffs mit Stickstoff (4 mg Hg/sec, 1 Tropfen in 2 sec). Man beobachtet in den Metacrylatlösungen zwei Stufen. Die erste ist dem Peroxyd zugehörig. Ihre Höhe wächst proportional der Konzentration. Die zweite Stufe entspricht der Reduktion der Brenztraubensäure, dem Endprodukt der Autoxydation. Sowohl für die Peroxyde als auch für die Brenztraubensäure wächst die Stufenhöhe proportional der Konzentration. Der zur Brenztraubensäure führende Zerfall der Peroxyde in alkalischem Medium wird entgegen anderweitigen Vermutungen[1] nicht durch Quecksilber katalysiert. H. Freytag

Die bei der polarographischen Bestimmung von Thioharnstoff beobachtete Stufe darf nach R. L. Edsberg[2] nicht wie früher[3] angegeben auf eine Komplexbildung mit anodisch erzeugten Quecksilber(II)-Ionen zurückgeführt werden. Die Ergebnisse werden besser in einer direkten Reaktion des Quecksilbers zum Ion $[[(NH_2)_2CS]_2Hg)^{2+}$ gedeutet, so daß dann auch Übereinstimmung mit den Angaben von A. Liberti und E. Cervone[4] besteht. K. Cruse

Zur Bestimmung von Oxymethylgruppen in 1,2-Glykolen und verwandten Substanzen entwickeln J. C. Speck jr. und A. A. Forist[5] eine Modifikation der bekannten Methode, die auf der Umsetzung zu Formaldehyd durch Spaltung mit Perjodat beruht. Der entstandene Formaldehyd wird nach der Reduktion von Jodat und des Perjodatüberschusses mit Chromotropsäure colorimetriert. Als Reduktionsmittel empfehlen die Verff. Natriumsulfit bzw. schweflige Säure, deren Überschuß durch einfache Entlüftung beseitigt wird. Das Verfahren gibt für *d-Glucose*, *d-Xylose*, *dl-Glycerinaldehyd*, *Dioxyaceton* und *d-Mannit* gute Werte, die Genauigkeit der Analyse bei 38 Glucoseproben wurde zu ± 1% gefunden. *Maltose* gibt hohe Werte; sie liefert 1 Mol Formaldehyd je Mol Zucker, mit steigender Oxydationsdauer werden 2 Mol abgespalten. *Diacetyl*, das mit Chromotropsäure-Schwefelsäure den gleichen Farbstoff liefert, stört nicht, da es durch Perjodat zu Essigsäure aufgespalten wird. Glykolsäure, das normale Spaltungsprodukt von Ketosen, verursacht höhere Werte, wenn man die Chromotropsäurereaktion bei hoher Schwefelsäurekonzentration durchführt. — *Ausführung.* Zu einem Gemisch von 2,0 ml 0,3 m Perjodsäure- und 2,0 ml 1,0 m Natriumhydrogencarbonatlösung im 100 ml-Meßkolben fügt man 1,0 ml einer nach der Perjodatoxydation 0,01—0,10 Millimol Formaldehyd äquivalenten Lösung, die nicht mehr als 1,0 Milliäquivalent Perjodat reduziert. Die Oxydation führt man bei 25° C 1 Std lang durch. Danach versetzt man das Oxydationsgemisch mit 5,0 ml 0,55 m Natriumsulfitlösung und verdünnt auf 100 ml. Gleichzeitig bereitet man eine Blindlösung der Reagentien. Je 1 ml der beiden Lösungen gibt man in einen 50 ml-Meßkolben, fügt jeweils 0,5 ml 10%ige Chromotropsäurelösung und 5 ml 14 m Schwefelsäure zu und erhitzt beide Kolben lose verstöpselt auf dem kochenden Wasserbad 30 min lang auf 100° C. Nach dem Abkühlen füllt man auf 50 ml auf und leitet durch jede Probe mit Wasserdampf gesättigte Luft (die vorher durch einen wassergefüllten Waschturm geschickt wird) 30 min lang mit einer Geschwindigkeit von 750—1000 ml/min durch. Dann bestimmt man die Absorption der Prüf- gegen die Blindlösung bei 570 mμ. Eine Eichkurve konstruiert man aus den Meßergebnissen an d-Glucoselösungen; doch können auch Formaldehydlösungen verwendet werden. H. Freytag

[1] Lewis, W. R., F. W. Quakenbush and T. de Vries: Analyt. Chemistry **21**, 762 (1949).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1994 (1954). Burroughs Corp., Paoli, Pa. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 724 (1954); vgl. diese Z. **144**, 438 (1955).

[4] Ann. Chimica **42**, 481 (1952).

[5] Analyt. Chemistry **26**, 1942—1944 (1954). State College, East Lansing, Mich.

Propylendiamin kann polarographisch nach A. D. Horton, P. F. Thomason und M. T. Kelley[1] indirekt als Kupferkomplex in folgender Weise bestimmt werden. 1 ml Kupferchloridlösung, entsprechend 500 μg Cu, wird in einem 10 ml-Kölbchen mit der Probe von höchstens 7 ml versetzt, deren Konzentration an Propylendiamin zwischen 26 und 97 μg/ml betragen darf. Nach Zugabe von 1 ml 1 m Kaliumchloridlösung und 0,1 ml 1%iger Gelatinelösung wird auf 10 ml aufgefüllt. Das in üblicher Weise aufgenommene Polarogramm zeigt zwei Stufen, deren zweite bei — 0,4 bis — 0,6 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode liegt, dem Kupferkomplex entspricht und ausgemessen wird. Aus dem Vergleich ihrer Höhe mit der Höhe der Cu-Stufe in reiner Kupferlösung — das Verhältnis beider ist in dem angegebenen Konzentrationsbereich der Propylendiaminkonzentration proportional — und mit Hilfe von Eichkurven kann der Propylendiamingehalt auf 0,7% genau erhalten werden. Andere Komplexbildner dürfen nicht zugegen sein.

K. Cruse

Die Mikrobestimmung von Citronensäure durch Überführung in Pentabromaceton führt I. Reifer[2] nach folgendem, von ihm abgeänderten *Verfahren* durch. 5 ml einer 0,5—40 μg enthaltenden Citronensäurelösung werden nach Zusatz von Chloroform mit wäßrigen Lösungen von Schwefelsäure, Bromid und Kaliumpermanganat versetzt. Nach Reduktion des $KMnO_4$-Überschusses mit Wasserstoffperoxyd wird das entstandene Pentabromaceton durch Schütteln in das Chloroform übergeführt und abgetrennt. Daraufhin wird die wäßrige Lösung noch zweimal mit kleinen Mengen $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Nach Abdampfen der vereinigten $CHCl_3$-Auszüge zur Trockne wird der Rückstand mit 2,5 ml Phosphat-Carbonatpuffer, 1 ml 2,5%iger Resorcinlösung und 3,8 ml 5%iger Ammoniumsulfatlösung übergossen, die Lösung nach Überführung in ein Colorimeterglas in Eiswasser gebracht und nach 10 min die Extinktion des gebildeten roten Farbkomplexes im Leitz-Colorimeter mit Blaufilter C gegen eine Blindprobe gemessen. Der Fehler beträgt bei Mengen von 2—40 μg Citronensäure $\pm$ 5%. Die genaue Beschreibung des Verfahrens ist zur Zeit in Acta Biochimica Polonica Nr. 3—4 im Druck.

K. Söllner

Zur Papierelektrophorese (-Ionophorese) wenig flüchtiger organischer Säuren und Phenole liegen systematische Untersuchungen von H. Berbalk und O. Schier[3] vor. In der Apparatur der Abb. 1[4] wird unter Kühlung mit bis zu 2500 V elektrolysiert, wobei als Lösung für Säuren mit einer Dissoziationskonstanten um 10^{-4} 0,55 n Ameisensäurelösung (p_H 2,0), bei stärkeren Säuren eine noch stärkere saure Grundlösung dient. 0,003—0,004 ml der Probelösung, die in der Grundlösung löslich sein muß, werden aufgebracht, das Papier (Sch. & Sch. 2043b) wird anschließend mit Ameisensäurelösung besprüht und dann eingesetzt. Nach der Elektrolyse wird die Ameisensäure durch Ventilation während 30 min entfernt und mit geeigneten Indicatoren (z. B. Bromphenolblau) gefärbt. — Die elektrophoretische Beweglichkeit organischer Säuren (als Anionen) sinkt mit der Dissoziationskonstanten der Säure, so daß Trennungen gut gelingen. Ein Gemisch aus gleichen Teilen Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure, Fumarsäure und Maleinsäure ist bei 75 V in 30 min glatt trennbar. Dieser in der Tabelle enthaltene Zusammenhang kann auch zur Analyse unbekannter Säuren und unter Umständen auch zur Ermittlung fraglicher Strukturen herangezogen werden. K. Cruse

---

[1] Analyt. Chemistry **27**, 269—271 (1955). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
[2] Bull. Acad. pol. Sci., Cl. 2, **2**, 145—148 (1954). Inst. Bodenkunde, Warschau.
[3] Mh. Chem. (Wien) **86**, 146—153 (1955). Techn. Hochsch. Wien.
[4] Berbalk, H.: Mh. Chem. (Wien) **85**, 1314 (1954).

Grundmedium HCOOH von p_H *2, Temperatur 10° C*

Säure	10^4fache Diss.-Konst.	elektrophor. Geschwindigkeit in $10^5 cm^2/secV$	Säure	10^4fache Diss.-Konst.	elektrophor. Geschwindigkeit in $10^5 cm^2/secV$
Oxalsäure	650	9,0	Itaconsäure	1,5	0,7
Dichloressigsäure	330	6,5	Milchsäure	1,4	0,7
Maleinsäure	120	6,7	Bernsteinsäure	0,64	0,2
Brenztraubens.	30	3,7	Glutarsäure	0,47	0,1
Monochloressigs.	15	2,9	Adipinsäure	0,33	0,1
Aconitsäure	15	2,4	Valeriansäure	0,16	0,05
Fumarsäure	10	2,2	Gluconsäure	—	0,7
Weinsäure	9,8	2,3	Pikrinsäure	3810	6,1
Citronensäure	8,3	1,9	Dinitrophenol-		
Sulfanilsäure	6,2	1,6	1,2,4	0,80	0,2
Äpfelsäure	3,8	1,4	Asparaginsäure	—	—1,3
Glycerinsäure	2,3	1,2	Glutaminsäure	—	—1,3
Glykolsäure	1,5	0,7			

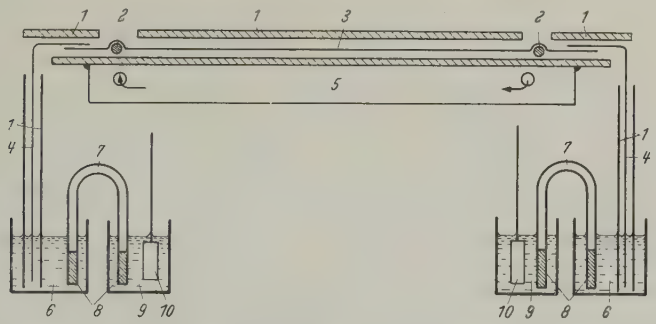


Abb. 1. Elektrophoreseapparatur für hohe Spannungen nach BERBALK. *1* Glasplatten, *2* Kohlestäbe, *3* Papierbahn, *4* Papierbrücken, *5* Metallkühler, *6* Grundlösung, *7* Heber mit Diaphragmen (*8*), *9* Elektrodengefäß, *10* Elektroden

Über Bestimmungsmethoden von Mono-, Di -und Trichloressigsäure in Gemischen berichten J. BARCELÓ und M. P. JORGE[1]. Die bisher üblichen Bestimmungen von geringen Beimengungen auf Grund einer Chlorbestimmung oder der Schmelzpunktserniedrigung sind sehr ungenau. Zur *Bestimmung von Dichloressigsäure und Essigsäure in Monochloressigsäure* bei Abwesenheit von Trichloressigsäure kann die Methode nach G. A. DALIN und J. N. HAIMSOHN[2] dienen, die darauf beruht, daß bei Behandeln mit Alkali die Dichloressigsäure durch Hydrolyse und Disproportionieren Oxalsäure und Glykolsäure bildet und die Oxalsäure manganometrisch bestimmt wird. — *Ausführung.* 2—3 g der Probe löst man in Wasser und fügt 14 g NaOH zu. Man erhitzt am Rückfluß für 1 Std, macht nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure sauer, neutralisiert mit konz. Ammoniak und gibt dann 3 ml konz. Ammoniak im Überschuß hinzu. Man konzentriert und fügt dann 11 ml einer frisch bereiteten 5%igen Calciumacetatlösung und 5 ml konz. Ammoniak hinzu. Nach 1 Std Ruhe wird filtriert und ausgewaschen wie üblich und das Ca-

[1] Inform. Quím. analít. 8, 198—207 (1954). Inst. de Optica „Daza de Valdés" Madrid (Spanien).

[2] Analyt. Chemistry **20**, 470 (1948).

oxalat als Oxalsäure mit $KMnO_4$ titriert. Zur Bestimmung von Trichloressigsäure bis zu 5 mg dient die colorimetrische Methode nach G. L. Mills[1]. Zur Bestimmung von Monochloressigsäure neben der Dichloressigsäure schlugen E. D. Smith, W. A. Mueller und L. N. Rogers[2] eine chromatographische Trennung in einer mit Kieselsäure und Celite gefüllten Säule und Gewinnung der einzelnen Zonen vor. Hierbei darf der Gehalt an Dichloressigsäure 10% der an Essigsäure 20% nicht übersteigen[3]. — Durch polarographische Bestimmung können rund 20% Trichloressigsäure neben 80% Dichloressigsäure und ebenso Di- neben Monoverbindung bestimmt werden. Durch Verwendung des Raman-Spektrums können alle 3 Säuren, wenn ihre Gehalte nicht unter 10% liegen, nebeneinander bestimmt werden. Jedoch ist für die beiden letztgenannten Methoden der technische und apparative Aufwand bedeutend größer als bei den anderen Methoden. Irmgard Schweitzer

Zur Bestimmung von Acetylaceton verwenden T. G. Bonner und M. Thorne[4] den rotgefärbten Eisen(III)-komplex, der sich aus der Enolform des Acetylacetons und Eisen(III)-Ionen innerhalb weiter p_H-Grenzen sehr leicht bildet und häufig zur Eisenbestimmung herangezogen wird. Das Maximum seiner Lichtabsorption liegt in 1 n schwefelsauren Lösungen bei 484 mμ; die im Maximum gemessene Extinktion nimmt mit steigender Acidität ab, steigt aber mit der Menge der eingesetzten Eisen(III)-Ionen stark an. Reproduzierbare Meßergebnisse erhält man nach folgender *Vorschrift.* Zu 5 ml einer 6,5%igen Lösung von Eisen(III)-ammoniumsulfat in 0,1 n Schwefelsäure pipettiert man ein definiertes Volumen der 0,1 n schwefelsauren Acetylacetonlösung, füllt mit 0,1 n Schwefelsäure auf genau 20 ml auf und mißt nach viertelstündigem Stehen die Extinktion der Lösung gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe (Ilford-Filter Nr. 603 blaugrün). Die Färbung ist beständig. — Die Verff. benutzen das Verfahren zur kinetischen Untersuchung der Cyclisierung von Schiffschen Basen, z. B. Methyl-β-(p-toluidino)-propenylketon in konz. Schwefelsäure, die zu den entsprechenden Chinolinderivaten führt. Beim Verdünnen mit Wasser hydrolysiert die Schiffsche Base innerhalb 2 Std quantitativ zu Acetylaceton und p-Toluidin. Die resultierende Lösung wird zunächst mit Natronlauge neutralisiert, dann mit Schwefelsäure angesäuert. Das dabei entstandene Natriumsulfat bewirkt bei der anschließenden photometrischen Bestimmung eine reproduzierbare Verminderung der Extinktion, sofern seine Konzentration zwischen 0,4 und 1,0 g in 20 ml liegt. Diese Abweichung kann bei Aufstellung der Eichkurve durch entsprechende Zusätze berücksichtigt werden.

H. Specker

Eine photometrische Bestimmungsmethode von Acetessigsäure beschreibt P. G. Walker[5]. Acetessigsäure und p-Nitrobenzoldiazoniumhydroxyd reagieren unter Bildung von N,N'-bis-(p-Nitrophenyl)-C-acetylformazan, dessen rotgelbe Farbe photometriert wird. — *Ausführung.* Zu 0,5 ml einer neutralisierten Lösung von Acetessigsäure in Wasser werden 0,5 ml 1 m Natriumacetat-Essigsäurepufferlösung (p_H 5,2) und 3 ml frisch bereitetes Diazoreagens (20 ml 0,05%ige Lösung von p-Nitranilin in 0,05 n Salzsäure werden unter Eiskühlung mit 3 ml 0,5%iger $NaNO_2$-Lösung und 7 ml 0,2 m Natriumacetatlösung gemischt) gegeben. Der p_H-Wert soll nach Zugabe der Reagentien 4,9—5,0 betragen. Das Reaktionsgemisch bleibt

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 70 (1952); vgl. diese Z. **139**, 227, 531 (1953).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1117 (1952); vgl. diese Z. **141**, 200 (1954).

[3] Elving, P. J., and Ch. S. Tang: Analyt. Chemistry **23**, 341 (1951); vgl. diese Z. **135**, 46 (1952).

[4] Analyst (London) **79**, 759—761 (1954). Royal Holloway College (Univ. of London) Englefield Green, Surrey (England).

[5] Biochemic. J. **58**, 699—704 (1954). Univ. Sheffield (England).

30 min zur Farbstoffausbildung bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit wird die Reaktion durch Zugabe von 1 ml 5 n Salzsäure gestoppt, der Farbstoff durch Schütteln mit 4 ml Äthylacetat extrahiert und bei λ_{max} 450 mμ gemessen. Als Kompensationslösung werden dieselben Reagentien, jedoch Wasser statt der Acetessigsäure, genommen. Die Farbe des extrahierten Farbstoffes bleibt mindestens 24 Std konstant. Die Menge Acetessigsäure wird mittels einer Eichkurve bestimmt, die im Bereich 1—20 μg/ml Acetessigsäure nahezu eine Gerade ist. — Es ist möglich, mit dieser Methode Acetessigsäuregehalte von 1—10 μg/ml zu bestimmen. Bei größeren Gehalten (bis 100 μg/ml) ist vorher zu verdünnen. Identische Kurven werden erhalten, wenn die Acetessigsäure statt in Wasser in Trichloressigsäure gelöst ist, vorausgesetzt, daß bei der Farbentwicklung der p_H-Wert der Lösung 4,9—5,0 beträgt. Folgende Substanzen stören nicht: Aceton, Äthanol, Glucose, Barbiturate, Dehydroascorbinsäure, 2,4-Dinitrophenol, β-Oxybuttersäure, α-Oxyglutarsäure und Brenztraubensäure. Die Methode kann zur Bestimmung von Acetessigsäure in Geweben und im Blut nach Enteiweißen mit Trichloressigsäure angewandt werden. Die Originalarbeit enthält dazu ausführliche Arbeitsvorschriften. H.-F. Kurandt

Aminosäuren. M. Lundborg und Ö. Levin[1] untersuchen mit Tyrosin als Testsubstanz die Möglichkeit, Aminosäuren mit dem Reagens von *Folin-Ciocalteu* (Phosphorwolfram-Phosphormolybdänsäure) *spektrophotometrisch* zu bestimmen. Die in alkalischer Lösung entstehende blaue Lösung zeigt bei 320 mμ ein starkes, bei 745 mμ ein flacheres Absorptionsmaximum. Nur das letzte ist für quantitative Bestimmungen geeignet, da die Extinktion nur bei dieser Wellenlänge nach 2 Std praktisch konstant wird und die Eichkurve eine Gerade ist (bei 320 mμ ist sie gekrümmt). Die Reagensmenge muß mindestens 2 ml betragen. — *Ausführung.* Man versetzt die zu prüfende Lösung mit 5 ml Reagens, hierauf mit 15 ml 15%iger Na_2CO_3-Lösung, füllt auf 100 ml auf, mißt nach 2stündigem Stehen die Extinktion bei 745 mμ und entnimmt den Aminosäuregehalt einer mit 0,09—0,91 mg Tyrosin/100 ml erhaltenen Eichkurve. A. Kurtenacker

Ein modifiziertes Ninhydrinreagens zur photometrischen Bestimmung von Aminosäuren und verwandten Verbindungen wurde von S. Moore und W. H. Stein[2] entwickelt. Bei dem neuen Reagens wird das als Oxydationsschutz dienende Hydrindantin nicht wie früher[3] in der Lösung durch $SnCl_2$ erzeugt, sondern in Substanz in einer Menge von 0,3% zugegeben. Dadurch werden Störungen vermieden, die z. B. infolge Bildung von Zinnsalzniederschlägen bei Zugabe von Phosphatpuffern entstehen. — *Herstellung von Hydrindantin.* Man löst 80 g Ninhydrin in 2 Liter Wasser von 90° C, versetzt unter Rühren mit einer Lösung von 80 g Ascorbinsäure in 400 ml Wasser von 40° C. Nach 1 Std Kühlen mit Wasser wird das auskristallisierte Hydrindantin (75 g) abfiltriert und hierauf im Dunkeln im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. — *Ninhydrinreagens.* 20 g Ninhydrin und 3 g Hydrindantin werden in 750 ml Methylcellosolve (Äthylenglykolmonomethyläther) gelöst. Nach Versetzen mit 250 ml Puffer p_H 5,5 (2720 g krist. Natriumacetat + 500 ml Eisessig in 5 Litern) bewahrt man das rote Reagens unter Stickstoff auf. — *Bestimmung der Aminosäuren.* 1 ml- oder 2 ml-Fraktionen von Ionenaustauschchromatogrammen[4] werden mit 1 ml Reagens meist ohne vorherige Neutralisation versetzt,

[1] Inst. Marine Res., Lysekil, Ser. Chem., Rep. Nr. 2, 3—12 (1953). Fishery Board of Sweden.

[2] J. biol. Chemistry **211**, 907—913 (1954). Rockfeller Inst. Medical Res., New York.

[3] Moore, S., and W. H. Stein: J. biol. Chemistry **176**, 367 (1948); vgl. diese Z. **135**, 209 (1952).

[4] Moore, S., and W. H. Stein: J. biol. Chemistry **211**, 893 (1954).

10 min geschüttelt, genau 15 min im Wasserbad erhitzt und mit Äthanol-Wasser 50:50 verdünnt. Nach Kühlung (Ventilator) auf mindestens 30° C und 30 sec langem Schütteln wird bei 570 mμ (440 mμ für Prolin und Oxyprolin) gemessen. Die Blindwerte liegen bei 0,05—0,1 optischen Einheiten. Die Farbwerte von 48 Substanzen in äquimolaren Mengen werden aufgeführt. HILDEGARD TELSCHOW

Die Ninhydrinreaktion sekundärer Amine studierte M. YAMAGISHI[1]. Er konnte bei der Bearbeitung von *Ephedrin, Adrenalin, Sarcosin und Methylbenzylamin* feststellen, daß diese unter Abspaltung von Formaldehyd in primäre Amine übergehen, die ihrerseits erst mit Ninhydrin reagieren. Die Intensität der Farbreaktion dieser sekundären Amine ist infolgedessen abhängig von der Geschwindigkeit, mit der die Abspaltung von Formaldehyd erfolgt (Absorptionskurven der Ninhydrinverbindungen obengenannter Stoffe im Original). K. SÖLLNER

Zur quantitativen Mikroanalyse freier Aminosäuren fanden H. W. SPIER und G. PASCHER[2] im Rahmen ihrer Untersuchungen der Hautoberfläche *die einfache Kupferkomplexmethode* von O. G. POPE und M. F. STEVENS[3] als gut geeignet. Die Methode beruht darauf, daß in alkalischer Lösung die Aminosäuren mit dem Kupfer eines schwer löslichen Kupfersalzes (Kupferphosphat) lösliche innere Komplexe bilden, deren Cu-Gehalt in der Lösung bestimmt wird. Die Resultate fallen richtiger aus, wenn man nicht bei p_H 9,3, wie POPE und STEVENS, sondern in ganz schwach alkalischer Lösung bei p_H 7,4 arbeitet. Man erhält in *physiologischen Aminosäuregemischen* bzw. Eiweißhydrolysaten gut reproduzierbare Ergebnisse, sehr kleine Blindwerte und recht genau das theoretische Atomverhältnis 2 N : 1 Cu in der Lösung (N/Cu-Faktor 0,44). Bei Vorlage *einzelner* Aminosäuren ergeben sich allerdings mitunter beträchtliche Abweichungen von dem theoretischen Wert. — *Ausführung der α-Aminostickstoffbestimmung.* ATKINS-PANTIN-Puffer von p_H 7,4: Man löst a) 12,404 g Borsäure + 14,912 g KCl im Liter, b) 21,2 g Na_2CO_3 im Liter und mischt 95 Teile a mit 5 Teilen b. — *Bestimmung.* 1 ml der zu analysierenden Lösung (50—500 μg Amino-N) wird mit 9 ml Pufferlösung und 1 Spatelspitze Kupferphosphat versetzt, 1 Std intensiv geschüttelt und zentrifugiert. Zu 1 ml des klaren Zentrifugats fügt man 1 ml 5%ige $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$-Lösung, 1 Tropfen Blutserum und nach einiger Zeit 7 ml redest. Wasser sowie 1 ml 5%ige Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung. Die entstandene gelbe Farbe des Kupfercarbaminats wird im Stufenphotometer mit Filter S 47 gemessen. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve.

Über Erfahrungen bei der quantitativen Papierchromatographie von Aminosäuren und Peptiden mittels der Ninhydrin-Kupferkomplexe berichtet R. J. HASCHEN[4]. Er arbeitet in Anlehnung an die Methode von BODE u. Mitarb.[5] durch Messung des mit Methanol eluierten lachsfarbigen Ninhydrin-Kupferkomplexes der Aminosäuren im PULFRICH-Stufenphotometer (Hg-Lampe) mit Filter S 50. Verf. findet im Gegensatz zu BODE bei gleichen molaren Mengen höhere Extinktionen und eine erhebliche Streuung beim Aufstellen der Eichkurven. Durch Mitlaufenlassen von Standardlösungen bei der papierchromatographischen Analyse wird größere Genauigkeit für die quantitative Bestimmung erreicht. Mit der Methode können

[1] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 1042 –1044 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. ref.) Takeda Pharm. Ind., Ltd., Osaka (Japan).

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **296**, 147—154 (1954). Univ. München.

[3] Biochemic. J. **33**, 1070 (1939).

[4] Pharmazie **9**, 824—828 (1954). Univ. Halle/S.

[5] BODE, F., H. J. HÜBENER, H. BRÜCKNER und K. HOERES: Naturwissenschaften **39**, 524 (1952); vgl. diese Z. **140**, 206 (1953).

enzymatische Peptidspaltungen durch Nachweis der entstehenden Einzelaminosäuren gut verfolgt werden. HILDEGARD TELSCHOW

H. SULSER und H. KESKIN[1] empfehlen die *Papierchromatographie zur Identifizierung der Aminosäuren und Prüfung auf ihre Reinheit.* Man arbeitet nach der aufsteigenden Methode mit Whatman-Papier Nr. 1. Zur Untersuchung dient eine 1%ige wäßrige Lösung (20—30 mg der Aminosäuren werden in 2—3 ml Wasser gelöst), als Lösungsmittel kommt ein Gemisch von n-Butanol—Äthanol(abs.)—Wasser (80:25,5:60) zur Anwendung. Die Entwicklungsdauer wird mit 5—6 Std angegeben. Zur Sichtbarmachung wurde das 40 min bei Zimmertemperatur getrocknete Papier mit einer 0,2%igen alkoholischen Ninhydrinlösung besprüht und 5 min bei 80—90° C getrocknet. Verff. untersuchten eine Reihe von Präparaten und beschreiben Versuche zur Identifizierung von Begleitstoffen oder von Spaltprodukten der Aminosäuren. DORIS HEILIGMANN

Die mikrochromatographische Trennung und Identifizierung geringster Mengen von Aminosäuren, Zuckern und anderen Substanzen bearbeitete K. LAKSHMINARAYANAN[2]. Nach einer früher beschriebenen Technik[3] werden Lösungen, die etwa 0,25 μg des zu bestimmenden Stoffes enthalten, auf eine Whatman Nr. 1-Filtrierpapierscheibe von 2,3 cm ⌀ gebracht, getrocknet und unter Verwendung einer Glascapillare chromatographiert. Nach dem Trocknen an der Luft wird das Papier im Falle von Aminosäuren mit Ninhydrin entwickelt[3]. Im Falle von Zuckern taucht man 1 min lang in acetonische Silbernitratlösung, wäscht mit Äther und trocknet. Nach Aufsprühen von wäßrig-alkoholischer 0,5 m Natronlauge und 5 min langem Trocknen an der Luft wird das Chromatogramm 10 min lang in 6 n Ammoniaklösung gebracht, worauf bräunliche bis gelbe Ringe auf weißem Grund erscheinen, die sich nach dem Waschen mit Wasser und Eintauchen in H_2S-Wasser schwarz färben. Als weitere Sprühreagentien können für Aldosen Anilinhydrogenoxalat-, für Ketosen Orcintrichloracetatlösung verwendet werden. Nach erneutem Waschen werden die getrockneten Scheiben, nachdem der äußere Rand bis zum ersten Ring abgeschnitten wurde, auf einen Objektträger geklebt. Nach einem im Original beschriebenen Verfahren werden unter dem Mikroskop die R_f-Werte der getrennten Substanzen bestimmt (Photos im Original). K. SÖLLNER

Aminosäuren im biologischen Material trennen und bestimmen Y. MARUTA, H. SAMEJIMA und M. TANAKA[4] mit einer Methode, die *Ionenaustauscher und Papierchromatographie* kombiniert. Die einzelnen Aminosäuren werden dann colorimetrisch mittels Ninhydrin bestimmt. Mit Hilfe von Amberlite IR-4B und IRC-50 wird das Aminosäuregemisch in saure, neutrale und basische Gruppen getrennt. Nachstehend ist das Trennschema wiedergegeben. Zur Elution der Aminosäuren aus den Ionenaustauschern sind Salzsäurelösungen vorteilhafter als die üblichen Pufferlösungen, da die Salze die spätere Papierchromatographie infolge ungünstiger Beeinflussung der Fleckenbildung stören. Die Gruppe der basischen Aminosäuren wird zur Abtrennung von Histidin mit gepuffertem Amberlite IRC-50 behandelt. Zur Abtrennung von Aminosäuren in den sauren Gruppen dient die Papierchromatographie unter Verwendung eines Gemisches von n-Butanol—Essigsäure—Wasser

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 295—304 (1954). Eidg. Gesundheitsamt, Bern.

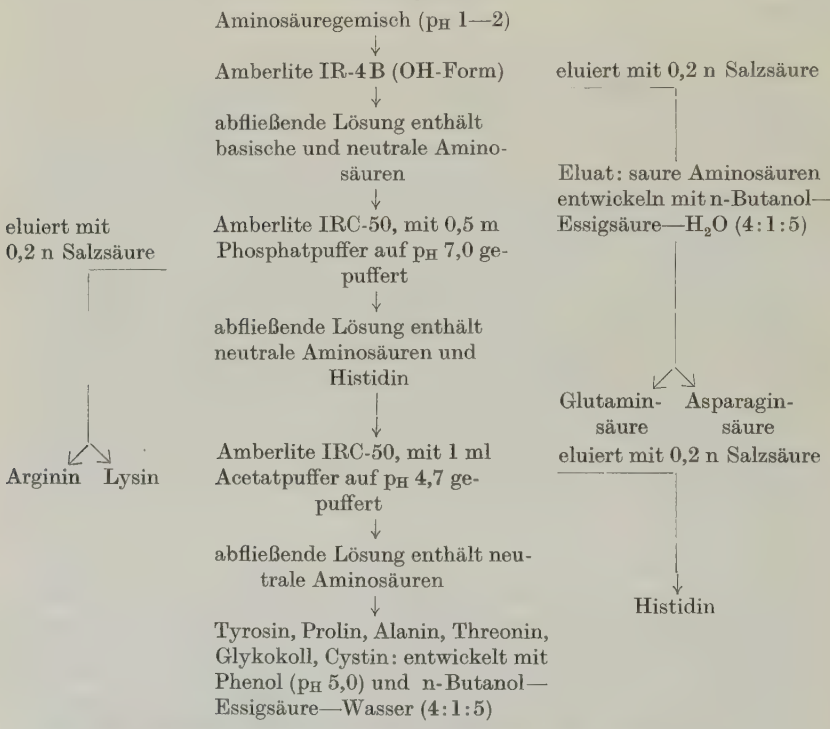
[2] Arch. Biochem. Biophysics **51**, 367—370 (1954). Univ. Madras (Indien).

[3] LAKSHMINARAYANAN, K.: Arch. Biochem. Biophysics **49**, 346 (1954).

[4] J. agric. chem. Soc. Japan **28**, 775—781 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. ref.) Kyowa Ferment. Ind. Co., Ltd., Tokyo (Japan).

(4:1:5) zur Entwicklung. Für die basische Gruppe benutzt man auf p_H 5,0 gepuffertes Phenol. Für die neutrale Gruppe braucht man beide Lösungsmittelsysteme. α-Benzoxim fügt man dem Phenol zur Verhinderung der Oxydation während der Entwicklung zu. Vor der Besprühung mit Ninhydrin entfernt man das Phenol durch völlige Extraktion mit Äther, um mögliche Fehler zu vermeiden. Die Ninhydrinreaktion erfolgt in 2 Stufen. Das entwickelte Chromatogramm besprüht man zuerst mit 0,1%iger Ninhydrinlösung, um die genaue Lage der Flecken festzustellen. Dann schneidet man jeden Tüpfel aus und taucht ihn in eine 1%ige Ninhydrinlösung, die Hydrindantin enthält. Die so erhaltene Lösung wird bei 570 mμ spektrophotometriert. α-Aminostickstoff in Mengen von 1—5 μg läßt sich auf etwa ± 5% genau derart bestimmen.

Trennungsschema.


Aminosäuregemisch (p_H 1—2)
Amberlite IR-4B (OH-Form)
eluiert mit 0,2 n Salzsäure
abfließende Lösung enthält basische und neutrale Aminosäuren
Eluat: saure Aminosäuren entwickeln mit n-Butanol—Essigsäure—H_2O (4:1:5)
eluiert mit 0,2 n Salzsäure
Amberlite IRC-50, mit 0,5 m Phosphatpuffer auf p_H 7,0 gepuffert
abfließende Lösung enthält neutrale Aminosäuren und Histidin
Glutaminsäure
Asparaginsäure
Arginin
Lysin
Amberlite IRC-50, mit 1 ml Acetatpuffer auf p_H 4,7 gepuffert
eluiert mit 0,2 n Salzsäure
abfließende Lösung enthält neutrale Aminosäuren
Histidin
Tyrosin, Prolin, Alanin, Threonin, Glykokoll, Cystin: entwickelt mit Phenol (p_H 5,0) und n-Butanol—Essigsäure—Wasser (4:1:5)

Die photometrische Argininbestimmung mit Hilfe der Reaktion von S. Sakaguchi[1] (Messung der mit α-Naphthol und Hypobromit entstehenden Farbe) wurde von P. M. Strocchi und P. Drago[2] untersucht, um die mit der Ausbildung der Färbung und ihrer Beständigkeit verbundenen Schwierigkeiten, die zur Ungenauigkeit der Ergebnisse führen, zu beseitigen. Die Verff. geben für reine Argininlösungen oder Eluate nach Trennung der Aminosäuren mittels Ionenaustauscherharzen folgende einfache *Vorschrift.* Zu 6 ml Lösung 0,033—0,1 mg Arginin

[1] J. Biochemistry (Tokyo) **5**, 25 (1925); **37**, 231 (1950); **38**, 91 (1951). Japan. Med. J. **1**, 278 (1948); vgl. diese Z. **135**, 394 (1952).

[2] Ann. Chimica **44**, 836—842 (1954). Univ. Bologna (Italien).

enthaltend, fügt man der Reihe nach 1 ml 10%ige Natronlauge, 1 ml 0,25%ige α-Naphthollösung in 95 Vol-%igem Äthanol, 1 ml wäßrige 40%ige Harnstofflösung und 1 ml Natriumhypobromitlösung zu. Letztere bereitet man durch Auflösen von 2,5% Brom in 5%iger Natronlauge. Sie wird kühl im Dunkeln aufbewahrt und ihr Titer periodisch jodometrisch kontrolliert. Man photometriert mit dem PULFRICH-Spektrophotometer unter Benutzung des Filters S 47 (463 mμ) nach wenigstens 6 Std langem Stehen bei 18° C. Die Auswertung erfolgt mittels einer entsprechenden Eichkurve. Proteinhydrolysate werden ebenfalls in dieser Modifikation analysiert. H. FREYTAG

Eine Ultramikrotechnik für die enzymatische Hydrolyse von Zuckern haben W. L. PORTER und N. HOBAN[1] entwickelt. 20—30 μg Zucker werden in einer Schmelzpunktscapillare (100 mm lang, 1—2 mm ⌀) hydrolysiert, die Hydrolyseprodukte werden auf Papier chromatographiert. — *Ausführung.* Man läßt in das Rohr etwa 0,01 ml (etwa 5 mm Rohrlänge) der zu untersuchenden Lösung, hierauf etwa die gleiche Menge Enzymlösung (10 mg je Milliliter) eintreten. Dann bringt man die Tropfen in die Mitte der Röhre, schmelzt diese an einem Ende zu und befördert die beiden Tropfen durch Zentrifugieren an das zugeschmolzene Rohrende. Man mischt die Flüssigkeit mit einem feinen Glasfaden, schmelzt dann auch das zweite Rohrende zu, bringt das Rohr für 24—96 Std (bei Stärke bis 168 Std) in einen Incubator, öffnet dann, läßt die Zuckerlösung in kleinen Tropfen auf ein Chromatographierpapier fließen und entwickelt das Chromatogramm in bekannter Art. Als Lösungsmittel dient das Gemisch Isopropanol—n-Butanol—Wasser (7:1:2)[2]. Zur Sichtbarmachung der Flecken besprüht man mit dem Reagens nach J. W. WHITE und J. MAHER[3] (30 ml Benzidinlösung [0,14 g in 100 ml n-Butanol] + 10 ml 50%ige wäßrige Lösung von Citronensäure) und erhitzt 5 min auf 105° C. Als Enzyme dienen Invertase für Saccharose, Raffinose; Diastase für Stärke und Maltose und Melibiase für Melibiose. A. KURTENACKER

Den Einfluß von Aminosäuren auf die Bestimmung reduzierender Kohlenhydrate studierte H. IWAINSKY[4]. Mit Lösungen von Arabinose, Xylose, Glucose, Galactose, Fructose, Sorbose, Lactose und Maltose, denen wechselnde Mengen von Glykokoll, d,l-Alanin, d,l-Valin, d,l-Leucin, d,l-Phenylalanin, Mononatriumglutaminat, l-Histidindihydrochlorid oder l-Argininhydrochlorid zugesetzt waren, führte er in Modellversuchen die Bestimmungen nach LUFF-SCHOORL, modifiziert nach J. H. VAN DE KAMER (I)[5] mit BARFOED-Reagens nach K. SICHERT und B. BLEYER (II)[6] und durch gravimetrische Bestimmung mit FEHLING-Lösung nach MEISSL-ALLIHN (III) durch. Methode I ergab wesentlich erhöhte Analysenwerte, bei II zeigte sich eine Erniedrigung des Reduktionsvermögens der Zucker, während bei III nur geringfügige Störungen auftraten. Eine der Bestimmung vorangehende Behandlung der Lösungen mit Aluminiumhydroxyd oder Kaliumhexacyanoferrat(II) und Zinksulfat hatten keinen Einfluß auf die Analysenwerte. *Die Glucosebestimmung* nach HAGEDORN-JENSEN wurde durch nichtreduzierende Aminosäuren nur wenig

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1846—1848 (1954). U.S. Dept. of Agriculture, Philadelphia, Pa.

[2] GROSS, D., and N. ALBON: Analyst (London) **78**, 191 (1953); vgl. diese Z. **142**, 44 (1954).

[3] Arch. Biochem. Biophysics **42**, 360 (1953). vgl. auch J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 466, 478 (1954); vgl. diese Z. **145**, 135, 136 (1955).

[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **100**, 173—179 (1955). Humb.-Univ. Berlin.

[5] Chem. Weekbl. **1942**, 585.

[6] Diese Z. **107**, 328 (1936).

einträchtigt, größere Mengen verursachten Streuungen der Ergebnisse. Dagegen wurde die *colorimetrische Zuckerbestimmung mit Hilfe des Anthronreagenses*[1] durch Aminosäuren nicht gestört. K. Söllner.

Zur quantitativen Bestimmung reduzierender Zucker empfehlen F. G. Fischer und H. Dörfel[2] die photometrische Auswertung der nach Einwirkung der Saccharide auf Triphenyltetrazoliumchlorid erhaltenen Formazanflecke. — *Arbeitsweise.* Zur Untersuchung dienten Säurehydrolysate der Polysaccharide, die zur Chromatographie vollständig von der restlichen Säure befreit wurden. Die Konzentration der Analysenlösungen sollte 1—2% Gesamtzucker und 0,2—0,5% jeder einzelnen Komponente betragen. Zur Bestimmung werden verschiedene Mengen, die sich wie 1:2 verhalten, gegen eine Vergleichslösung, die aus einer Mischung der einzelnen Komponenten besteht (Gesamtkonzentration 1—2%) aufgetragen. Jeder Zuckerfleck sollte mindestens 10 μg und höchstens 50 μg Monosaccharid enthalten. Als Lösungsmittel dient ein Gemisch aus Pyridin, Essigester und Wasser (11:40:6). Verff. arbeiten nach der absteigenden Methode bei einer Laufzeit von 20 Std. Eine Trennung von Mannose und Fructose unter diesen Bedingungen ist nicht möglich, zur Trennung von Mannose und Arabinose wird als Verteilungsflüssigkeit ein Gemisch von Pyridin — Essigester — Wasser (0,8:2,5:3,5) empfohlen. Nach der Entfernung des Lösungsmittels werden die Chromatogramme in der Reagenslösung, die durch unmittelbares Mischen von gleichen Teilen 1 n methanolischer Natronlauge und 4%iger Triphenyltetrazoliumchloridlösungen in Methanol hergestellt wird, getränkt; die Entwicklung der Chromatogramme wird in einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre bei konst. Temperatur über 60 min bei 65° C oder 30 min bei 70° C vorgenommen. Zur photometrischen Bestimmung werden die ausgeschnittenen Formazanflecken mit einer Mischung von Methanol und Eisessig (10:1) eluiert; die Extinktion wird im Beckman-Spektrophotometer in 1 cm-Küvetten bei 482 mμ gegen die Methanol-Eisessigmischung als Vergleichslösung gemessen. Zur Berechnung der Zuckerkonzentrationen müssen die Blindwerte des verwendeten Papiers berücksichtigt werden. Wichtig für die Bestimmung ist die genaue Einhaltung der Entwicklungstemperatur und der Zuckerkonzentration. Als Fehlergrenze der Methode wird 3% angegeben. Einzelheiten des Verfahrens mögen der Originalarbeit entnommen werden. Doris Heiligmann

Fructose und Glucose werden von C. Calzolari[3] auf Grund der Reaktion der Zucker mit *Resorcin* spektrophotometriert. — *Ausführung.* Zu 10 ml der alkoholischen Zuckerlösung fügt man 10 ml konz. Salzsäure und 0,2 ml einer 20%igen alkoholischen Resorcinlösung, erhitzt unter Rückfluß 10 min lang auf dem siedenden Wasserbad, kühlt dann sofort ab und verdünnt die Lösung in einem Meßkolben mit Alkohol zu 25 ml. Die Messung erfolgt gegen eine Lösung, die aus 10 ml Alkohol, 10 ml konz. Salzsäure und 0,2 ml Resorcinlösung besteht. Fructose und Glucose zeigen 2 Absorptionsmaxima, ein starkes bei 405, ein schwächeres Maximum bei 480 mμ. Der zeitliche Abstand zwischen Abkühlung und Messung der Lösung soll 20 min betragen. Spätere Meßergebnisse sind nicht reproduzierbar. Änderung der Salzsäurekonzentration haben Änderungen der Extinktionswerte zur Folge. Mit 10 ml verdünnter Salzsäure (1 + 3) liefert Fructose eine befriedigende Reaktion, während Glucose keine charakteristische Rotfärbung unter diesen Be-

[1] Dimler, R. J., W. C. Schaeffer, C. S. Wise und C. E. Rist, Analyt. Chemistry **24**, 1411 (1952); L. Hollander-Koehler, Analyt. Chemistry **24**, 1576 (1952); vgl. diese Z. **140**, 203 (1953); **141**, 157 (1954).

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **297**, 164—178 (1954). Univ. Würzburg.

[3] Ist. Chimica (Trieste) **1954**, Nr. 5, 1—10. Univ. degli Studi, Trieste.

dingungen ergibt. Die mit Fructose und konz. Salzsäure auftretende Färbung gehorcht dem BEER-LAMBERTschen Gesetz. Mit verdünnter Salzsäure (1:3) ist dies nur bei dem zweiten Maximum bei 480 mμ der Fall. Die Glucosefärbung in konz. Salzsäure folgt dem BEERschen Gesetz. Die molaren Absorptionskoeffizienten ergaben sich zu 3681 und 348 für Fructose bei Reaktionsausführung mit konz. bzw. 1 + 3 verdünnter Salzsäure und zu 139,2 für Glucose mit konz. Salzsäure. Die Bestimmungen sind möglich in den Konzentrationsbereichen von $1{,}39 \cdot 10^{-5}$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ (Fructose, konz. Salzsäure), $1{,}39 \cdot 10^{-4}$ bis $2{,}22 \cdot 10^{-3}$ (Fructose, Salzsäure [1 + 3]) und $1{,}39 \cdot 10^{-4}$ bis $3{,}33 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter (Glucose, konz. Salzsäure). Die Fructosebestimmung mittels verdünnter Salzsäure wird von der 20-fachen Glucosemenge nicht gestört. H. FREYTAG

Zur elektrophoretischen Differenzierung neutraler Polysaccharide verwendet D. H. NORTHCOTE[1] ihre 1%igen Lösungen in 0,05 m Boratpufferlösung von p_H 9,2, in Ausnahmefällen auch in Glycinpufferlösung (0,1 m Glycinlösung, 0,1 m Natronlauge) oder Veronalpufferlösung. Verschiedene Stärke-, Glykogen- und Hefepräparate mit einem Stickstoffgehalt zwischen 0,01 und 0,2% und einem Phosphorgehalt von 0,001—0,3% zeichnen sich dann in durch 48stündige Dialyse vorbehandelten und klar zentrifugierten Lösungen durch deutliche Unterschiede der anodischen Wanderungen in der TISELIUS-Apparatur (bei 0° C) aus, wenn mit 5 V/cm entsprechend etwa 5,2 mA während 4—5 Std elektrolysiert wird. Hefeglykogen und Stärkepräparate lassen die Anwesenheit mindestens zweier Komponenten erkennen.
K. CRUSE

Bei der Ultrarotanalyse von Gemischen alkylsubstituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe (C_7—C_{10}) erreichen J. M. MARTIN jr., R. W. B. JOHNSTON und M. J. O'NEAL jr.[2] eine erhebliche Steigerung der Selektivität und Genauigkeit durch Erweiterung des Meßbereiches bis 25 μ unter wechselweiser Verwendung von Natriumchlorid- und Kaliumbromidoptik. Dadurch werden weitgehend spezifische Schlüsselbanden zur quantitativen Bestimmung folgender, nach steigenden Siedepunkten geordneter Verbindungen zugänglich: *Benzol* (14,84 μ), *Toluol* (13,73 μ), *Äthylbenzol* (17,97 μ), *p-Xylol* (12,59 μ), *m-Xylol* (13,03 μ), *o-Xylol* (13,49 μ), *Isopropylbenzol* (13,17 μ), *n-Propylbenzol* (20,47 μ), *3-Äthyltoluol* (12,80 μ), *4-Äthyltoluol* (21,62 μ), *Mesitylen* (11,96 μ), *2-Äthyltoluol* (13,71 μ), *tert.-Butylbenzol* (18,38 μ) und *Pseudocumol* (12,41 μ). Gemische dieser Kohlenwasserstoffe, die außerdem noch gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten können, werden zunächst durch fraktionierte Destillation in zwei Anteile zerlegt. Die erste, bis 146° C (295° F) übergehende Fraktion enthält die Kohlenwasserstoffe Benzol bis einschließlich Isopropylbenzol in der obenstehenden Reihenfolge. In der zweiten Fraktion (146 bis 165,5° C bzw. 295 –330° F) finden sich neben o-Xylol und Isopropylbenzol sämtliche höhersiedenden Anteile. In den Spektren dieser Fraktionen treten außer bei Isopropylbenzol-tert.-Butylbenzol keine nennenswerten Koincidenzen auf. Die Spektren beider Fraktionen wurden in etwa 10%iger Lösung in Cyclohexan bei 1 mm Schichtdicke mit einem Beckman-IR2-Einzelstrahlspektrometer registriert und für die Küvetten- und Lösungsmittelabsorption korrigiert. Aus den korrigierten Durchlässigkeitswerten wurden die Konzentrationen mittels eines Simultangleichungssystems errechnet. Die dazu notwendigen Extinktionskoeffizienten der einzelnen Komponenten bei den obengenannten Schlüsselfrequenzen wurden aus den Spektren reiner Standardproben (99,5 Mol%) gewonnen. Ihre Konzentrationsabhängigkeit wurde bei der Auswertung berücksichtigt. Bei Gemischen mit weniger als 75% aromatischen Kohlenwasserstoffen und bei hohen Genauigkeitsanforde-

[1] Biochemic. J. **58**, 353—358 (1954). Univ. Cambridge (England).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1886—1889 (1954). Shell Oil, Co., Houston, Tex. (USA).

rungen muß die Absorption gleichzeitig anwesender, gesättigter Kohlenwasserstoffe berücksichtigt werden. Die Korrekturen entnimmt man ihren nach chromatographischer Abtrennung gemessenen Spektren. — Die Analysenergebnisse stimmen mit den massenspektrometrischen Werten gut überein. Die Standardabweichung beträgt für die einzelnen Komponenten maximal $\pm$ 0,45%. H. Specker

Zur quantitativen ultrarotspektrographischen Bestimmung von o-, m- und p-Nitrotoluol und 2,4-Dinitrotoluol nebeneinander eignen sich nach F. Pristera und M. Halik[1] die Absorptionsbanden bei 8,70, 12,49, 8,49 und 9,39 μ. Aus den bei diesen Wellenlängen mit Cyclohexan als Lösungsmittel gemessenen Extinktionen werden nach Abzug der Küvetten- und Lösungsmittelextinktionen die Konzentrationen der einzelnen Komponenten durch sukzessive Approximation berechnet. Die nachstehenden Extinktionskoeffizienten sind auf die Schichtdicke 0,128 mm bezogen:

	8,49 μ	8,70 μ	9,39 μ	12,49 μ
o-Nitrotoluol	0,30	1,47	0,30	0,58
m-Nitrotoluol.	0,24	0,33	0,54	17,2
p-Nitrotoluol	2,95	0,25	0,40	0,35
2,4-Dinitrotoluol . . .	0,30	3,2	3,93	1,2

Das Verfahren ist für den Konzentrationsbereich von 0—100% geeignet, jedoch treten bei Gehalten von weniger als 2—3% erhebliche Fehler auf. Große Mengen von 2,4-Dinitrotoluol stören die Bestimmung von o-Nitrotoluol, weil beide bei 8,70 μ ein starkes Band haben. Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlspektrometer (Mod. 21) mit Steinsalzoptik gemessen. H. Specker

Über die Titration von Phenolen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln unter Verwendung von *p-Nitro-p'-aminoazobenzol* als Indicator berichten K. Takiura und Y. Takino[2]. Maßflüssigkeit ist eine 0,1 n Lösung von Natriummethylat in einem Gemisch von 4 Vol. Benzol und 1 Vol. Methanol. Zur Titration verwendet man 2 Tropfen einer Lösung von 25 mg des Indicators in 50 ml Benzol. Der Farbumschlag erfolgt von Rot nach Blau über Farblos. Das als Lösungsmittel benutzte Äthylendiamin wird unmittelbar vor Gebrauch mit der Methylatlösung gegen den gleichen Indicator neutralisiert (auf Farblos). Die Menge des Äthylendiamins beträgt 30 ml. Sehr gute Werte wurden für *Phenol*, α- und *β-Naphthol*, *Phloroglucin*, *2,3-Dioxybenzoesäure*, *Salol*, *5-Bromsalicylaldehyd*, *m-Acetaminophenol*, *Thymol*, *Vanillinthiosemicarbazon*, *Salicylaldehydthiosemicarbazon*, *Salicylaldehyd-4-methylthiosemicarbazon*, *β-Oxy-α-naphthaldehydthiosemicarbazon*, *2-Salicylidenhydrazon-5-methyl-4-thiazolidon* und *2-(2,4-Dioxybenzylidenhydrazono)-5-methyl-4-thiazolidon* erhalten. Phenole mit negativen Substituenten titriert man in Pyridin (15 ml) mit 0,1 n Kaliummethylatlösung gegen Azoviolett (gesättigte Lösung in Benzol, 2 Tr.) als Indicator. Die Farbe im Titrationsendpunkt ist verschieden, bei *o-*, *m-Nitrophenol* und *2,4,6-Trinitrophenol* dunkelrot, bei *p-Nitrophenol*, *p-Oxy-* und *2,6-Dioxyacetophenon*, *m-Oxybenzaldehyd*, *2-Oxy-5-brombenzaldehyd* und *8-Oxychinolin* grün, beim *Methyl-*, *Äthyl-*, *Propyl-* und *Butylester* der *p-Oxybenzoesäure*, bei *Phloroglucin* sowie *3-Methoxy-4-oxybenzaldehyd* blau, bei *2,4-Dinitrophenol* dunkelbraun und bei *2,4,6-Trioxybenzaldehyd* hellviolett. 2,6-Dioxyacetophenon erfaßt man als einbasische, 2,4,6-Trioxybenzaldehyd und Phloroglucin als zweibasische Säure. H. Freytag

[1] Analyt. Chemistry **27**, 217—222 (1955). Picatinny Arsenal, Dover, N.J. (USA).

[2] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 971—974 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Osaka (Japan).

Bestimmung von 1-Naphthol neben 2-Naphthol. Die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten von 1-Naphthol und 2-Naphthol bei der Kupplung mit diazotierter 2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure haben J. S. Parsons, W. Seaman und J. T. Woods[1] zur Grundlage eines Verfahrens gemacht, mit dessen Hilfe man Gehalte von 0—0,5% 1-Naphthol in 2-Naphthol mit einem absoluten Fehler von ± 0,004% 1-Naphthol photometrisch bestimmen kann. Die Kupplungsreaktion wird photometrisch verfolgt. Ihre Geschwindigkeit nimmt für beide Isomere mit steigender Acidität ab, ist jedoch bei 1-Naphthol größer als bei 2-Naphthol. Sie hängt überdies stark von der Temperatur ab. Die nach bestimmten Reaktionszeiten gemessenen Spektren der isomeren Azokörper zeigen bei der α-Verbindung ein ausgeprägtes Maximum bei 485 mμ, während die Extinktion des β-Isomeren im gleichen Bereich flach verläuft. Katalytische Einflüsse wurden nicht beobachtet. Trotz der hohen Kupplungsgeschwindigkeit des 1-Naphthols ist es notwendig, die Hauptmenge 2-Naphthol zuvor aus der alkalischen Lösung beider Komponenten mit Salzsäure auszufällen. 1-Naphthol bleibt quantitativ in Lösung. Bei der Aufstellung der Eichkurve verfährt man ebenso, so daß sich eine Korrektur der Extinktionswerte für das in Lösung gebliebene 2-Naphthol erübrigt. — *Arbeitsweise.* Eine Probe von 1,0 g löst man unter gelindem Erwärmen in genau 10 ml 1 n Natronlauge, gibt 50 ml Wasser hinzu, erwärmt auf 70—80° C und pipettiert langsam und unter Umschwenken 9,0 ml Salzsäure (1:1) hinzu. Dann kühlt man die Mischung im Eisbad auf 2° C und filtriert nach 10 min das 2-Naphthol mittels Nutsche und Saugflasche ab. Man wäscht das Fällungsgefäß mit 5 ml Eiswasser, gießt die eiskalte Waschflüssigkeit über das Filter und saugt den Niederschlag möglichst trocken. Das Filtrat verdünnt man in einem Erlenmeyer-Kolben auf 100 ml und temperiert es im Wasserbad auf 23—24° C. Dann gibt man 4 ml Diazoreagens hinzu und schaltet gleichzeitig eine Stoppuhr ein. Nach 13 min nimmt man den Kolben aus dem Wasserbad, füllt einen Teil der Lösung in eine Küvette und mißt ihre Extinktion bei 485 mμ nach 15 ± 0,1 min gegen Wasser. Den Gehalt an 1-Naphthol entnimmt man einer in gleicher Weise aufgestellten Eichkurve. — Das Diazoreagens bereitet man aus einer Lösung von 0,325 g des Mononatriumsalzes der 2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure in 25 ml Salzsäure (1:1), zu der man in der Kälte (10° C) die stöchiometrische Menge 0,1 n Natriumnitritlösung fließen läßt. H. Specker

Nachweis und Unterscheidung aromatischer Amine mittels Farbreaktionen beschreiben M. Z. Barakat, N. Wahba und M. M. El-Sadr[2]. Als Reagentien dienen N-Bromsuccinimid (I), Ninhydrin (II), peri-Naphthindantrion (III) und Alloxan (IV). 3 Tropfen flüssiges oder etwa 50 mg festes Amin werden nach Zusatz von 20—50 mg I mit 1 ml Wasser, unter Umständen von konz. Schwefelsäure und mit 2 ml Chloroform versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Die $CHCl_3$-Schicht zeigt eine charakteristische Färbung. Werden kleine Mengen der Amine mit 10 mg II und 2 ml konz. H_2SO_4 in einem trockenen Reagensglas geschüttelt, so entstehen gleichfalls gefärbte Reaktionsprodukte, ebenso wenn an Stelle von Säure 3 ml Wasser zugesetzt werden. Analog erfolgt die Testung mit III, während IV nur bei Zusatz konz. Schwefelsäure unter Farbbildung reagiert. Das Original enthält mehrere Tabellen mit den charakteristischen Farbtönen, die eine Identifizierung der Amine gestatten. Untersucht wurden Anilin, Toluidine, Naphthylamine, sekundäre und tertiäre Amine. K. Söllner

[1] Analyt. Chemistry **27**, 21—24 (1955). American Cyanamid Co., Bound Brool, N. J. (USA).

[2] Analyst (London) **79**, 715 -717 (1954). Ibrahim Pascha El-Kebir Univ., Cairo (Ägypten).

Die chromatographische Trennung von Benzolcarbonsäuren (*Benzoesäure, Phthalsäure, Isophthalsäure* und *Trimesinsäure)* untersuchten R. Turriziani und Sch. Giovanni[1]. Sie benutzten hierzu eine Silicagelsäule (50 cm hoch, 2 cm ⌀) in einer Vorrichtung, die gestattet, die Elutionsgeschwindigkeit konstant (1 ml/min) zu halten und ohne Unterbrechung der Elution das Lösungsmittel zu wechseln. Die stationäre Phase besteht aus einer molaren Pufferlösung von Natriumcitrat/Salzsäure in verschiedenen Verhältnissen. Die p_H-Werte bewegen sich zwischen 3 und 5. Die Säule füllt man mit 15 g Silicagel, bereitet nach F. A. Isherwood[2], dem ungefähr 10 ml Pufferlösung und 100—150 ml Lösungsmittel (Chloroform mit 3% n-Butanol) zugerührt werden, um eine homogene Suspension zu erhalten. Beim Einfüllen muß Luftblasenbildung vermieden werden. Die Benzolcarbonsäuren bringt man in einer 14 mg nicht überschreitenden Gesamtmenge auf die Säule. In den Eluaten titriert man sie mit 0,01 n Kalilauge. Auf einer mit Pufferlösung von p_H 5 beladenen Säule lassen sich *Benzoesäure* und *Isophthalsäure* sehr gut trennen. Man eluiert mit Chloroform, das für die erste 3% n-Butanol, für die letzte 20% n-Butanol enthält. Bei p_H 3 werden mit 3% n-Butanol in Chloroform beide Säuren gleichzeitig eluiert. Bei p_H 3 der stationären Phase gelingen die Trennungen *Benzoesäure/Phthalsäure, Benzoesäure/Trimesinsäure, Isophthalsäure/Phthalsäure, Isophthalsäure/Trimesinsäure* und *Phthalsäure/Trimesinsäure.* Bei p_H 4,5 sind die 3 Säuren *Benzoesäure, Isophthalsäure* und *Phthalsäure* bzw. *Trimesinsäure* gut trennbar. Die zurückgewinnbare Menge der 4 Säuren ist nicht durch den p_H-Wert der stationären Phase oder die Polarität des Lösungsmittels zu beeinflussen, sie beträgt (in voriger Reihenfolge) 99,09, 98,30, 94,90 und 98,80%.

H. Freytag

Die bromometrische Bestimmung von 4-Oxycumarin und seinen bis-Derivaten, wie *3,3'-Methylen-bis-(4-oxycumarin) (= Dicumarol)* und *Di-(-4-oxycumarinyl-3)-essigsäureäthylester (= Pelentan)* beschreibt G. Dušinský[3]. 0,02—0,1 g des Pelentan- oder Dicumarolpräparates löst man unter Erwärmen in 20 ml Eisessig und versetzt nach dem Auskühlen auf Raumtemperatur mit 3 ml einer gesättigten Lösung von Natriumacetat in Eisessig. Dann titriert man mit 0,1 n Bromlösung (4 g Brom in 500 ml Eisessig) bis zum Auftreten einer bleibenden schwachen Gelbfärbung. Unter diesen Bedingungen entspricht 1 ml der 0,1 n Bromlösung 0,0204 g Pelentan bzw. 0,01681 g Dicumarol. Es werden 2 Äquivalente Brom verbraucht. Die Genauigkeit beträgt ± 0,5%. Insbesondere im Falle gefärbter Lösungen verwendet man besser die *Überschußtitration.* Man löst 0,01—0,03 g des Präparates in 20 ml Eisessig unter Erwärmen, läßt auskühlen, fügt 3 ml der gesättigten Natriumacetatlösung in Eisessig und einen Überschuß, 5—10 ml, 0,1 n Bromlösung zu. Nach 20 min langem Stehen titriert man mit 0,1 n Natriumarsenitlösung potentiometrisch (Elektroden: Platin- und gesätt. Kalomelelektrode) zurück. Unter diesen Bedingungen verbrauchen 4-Oxycumarin und Dicumarol 8, Pelentan nur 6 Äquivalente Brom. 1 ml 0,1 n Bromlösung = 0,0068 g Pelentan bzw. 0,0042 g Dicumarol. Die Genauigkeit beträgt ± 2,5%. H. Freytag

Die spektrophotometrische Bestimmung von Benzanthron und 2,2-Dibenzanthronyl in stark schwefelsaurer Lösung beschreibt K. B. Whetsel[4]. — *Ausführung.* 50,0 mg Probe werden in 500 ml konz. Schwefelsäure gelöst und eine 10 ml-Abnahme davon im 100 ml-Meßkolben mit konz. Schwefelsäure aufgefüllt.

[1] Ricerca sci. **24**, 2099—2103 (1954). Fac. d'Ingegneria, Rom (Italien).

[2] Biochemic J. **40**, 688 (1946).

[3] Chem. Listy **48**, 1886—1869 (1954) [Slowakisch]. Staatl. Inst. zur Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1974—1977 (1954). Eastman Co., Kingsport, Tenn.

Die Messung erfolgt gegen konz. Schwefelsäure bei 374 mμ und 550 mμ mit 0,15 mm bzw. 0,035 mm Spaltbreite in 10 mm-Küvetten. Die Eichung geschieht mit steigenden Mengen Testlösung (2—10 μg/ml Benzanthron bzw. Dibenzanthronyl) unter den gleichen Bedingungen bei den gleichen Wellenlängen. Die Berechnung wird nach folgenden Formeln ausgeführt: Prozent Benzanthron = $119{,}8\,A_{374} - 134{,}0\,A_{550}$, Prozent Dibenzanthronyl = $231{,}9\,A_{550} - 24{,}5\,A_{374}$. A sind die verschiedenen Absorptions-Extinktionswerte bei den angegebenen Wellenlängen. Die Absorptionswerte sind über 48 Std konstant. Synthetische Mischungen von 2—70% Benzanthron mit 98—30% Dibenzanthronyl zeigten gute Übereinstimmung mit den Sollwerten. Die mittleren Fehler lagen bei der Bestimmung von Benzanthron bei $\pm$ 0,7 und bei Dibenzanthronyl bei $\pm$ 0,5%. Eine merkliche Störung tritt bei Anwesenheit von Dibenzanthron auf, die sich aber durch eine Absorptionsmessung bei 850 mμ ermitteln und dann rechnerisch in Abzug bringen läßt. Bei dieser Wellenlänge zeigen die beiden obengenannten Stoffe keine Absorption. Die Bestimmung wurde auch erfolgreich auf Rohproben angewandt, wo der durchschnittliche Fehler $\pm$ 0,6 bzw. 0,9% betrug. H. Pohl

Die Bestimmung von β-Ionon neben α-Ionon gründet M. Pesez[1] darauf, daß in essigsaurer Lösung nur die β-Verbindung, nicht aber das α-Isomere auf Zusatz von Salzsäure eine Rotfärbung gibt. Unter den nachstehenden Bedingungen ist die Farbintensität der Menge der β-Verbindung zwischen 1 und 5 mg proportional. — *Ausführung.* Etwa 0,1 g Ionongemisch löst man in 10 ml Eisessig und fügt zu 1 ml dieser Lösung 5 ml eines Gemisches von 10 ml Salzsäure und 90 ml Eisessig. Dann erwärmt man 1 Std auf 40° C, kühlt binnen 10 min auf Raumtemperatur ab und mißt die Rotfärbung in 1 cm-Küvetten bei 550 mμ. (Absorptionsmaximum). Eine Eichkurve ist erforderlich. 0,5 mg β-Ionon in 1 g Isomerengemisch ist bestimmbar. H. Freytag

Terpenkohlenwasserstoffe. In einer ausführlichen systematischen Arbeit haben R. T. O'Connor und L. A. Goldblatt[2] die Ultraviolett- und Ultrarotspektren von 22 Terpenkohlenwasserstoffen gemessen und in bezug auf die Molekülstruktur, insbesondere auf die Zahl und Lage von Doppelbindungen und auf die Zahl, Art und räumliche Anordnung von Substituenten ausgewertet. Dabei ergab sich zunächst, daß reine Terpenkohlenwasserstoffe auf Grund ihrer UV-Spektren einer der nachstehenden fünf Gruppen zugeordnet werden können: Gruppe I enthält die gesättigten Terpenkohlenwasserstoffe (cis-p-Menthan, trans-p-Menthan, Pinan, Tricyclen). Ihre Spektren zeigen oberhalb 200 mμ keine charakteristischen Absorptionsbanden. Die molaren Extinktionskoeffizienten bei 250 mμ sind etwa $5 \cdot 10^{-2}$ oder kleiner*. Im fernen Ultraviolett steigt die Extinktion stark an. Zur Gruppe II gehören die monoolefinischen und die nichtkonjugierten polyolefinischen Terpenkohlenwasserstoffe (α-Pinen, β-Pinen, Camphen, Δ^3-Caren, d-Limonen, l-Limonen, Terpinolen, γ-Terpinen, Dihydromyrcen). Ihre Spektren gleichen denen der Gruppe I. Jedoch sind die molaren Extinktionskoeffizienten bei 250 mμ um etwa 2 Zehnerpotenzen größer. In der Gruppe III, welche die konjugiert-diolefinischen Terpenkohlenwasserstoffe umfaßt (α-Terpinen, α-Pyronen, β-Pyronen, $\Delta^{3,8(9)}$-p-Menthadien, $\Delta^{2,4(8)}$-p-Menthadien, Myrcen, Ocimen), zeigen die jeweiligen Spektren ein scharfes Maximum zwischen 225 und 265 mμ. Besonders hervorzuheben sind die Kohlenwasserstoffe, deren Doppelbindungen beide im Ring liegen (α-Terpinen, α-Pyronen, β-Pyronen). Ihr Absorptionsmaximum ist bathochrom verschoben in den Bereich von 260 bis

[1] Bull. Soc. chim. France **1955**, 190. Services de Recherches Roussel-Uclaf.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1726—1737 (1954). South. Region. Res. Lab., New Orleans. La. (USA).

* Es scheint dem Referenten gewagt, hier von molarer Extinktion zu sprechen.

266 mμ, während das der übrigen konjugierten Diolefine, die neben eso- bzw. exocyclischen Doppelbindungen höchstens eine Ringdoppelbindung enthalten, bei 225—244 mμ liegt. Zur Deutung der Bathochromie wird eine Auflockerung des Ringelektronensystems unter Annäherung an aromatische Bindungsverhältnisse angenommen. Die Spektren der in Gruppe IV erfaßten konjugiert-triolefinischen Terpenkohlenwasserstoffe (trans-C_4-trans-C_6-Alloocimen, trans-C_4-cis-C_6-Alloocimen) zeigen im Bereich von 260—280 mμ drei ziemlich scharfe Absorptionsmaxima. Die Gruppe V enthält einige Aromaten, z. B. p-Cymol, die zwar keine eigentlichen Terpene, aber oft mit solchen vergesellschaftet sind. Sie können an ihren zahlreichen Absorptionsspitzen zwischen 260 und 265 mμ einwandfrei erkannt werden. Die Kenntnis der UV-Spektren läßt in Einzelfällen Schlüsse auf die Zusammensetzung von Gemischen zu. Genauere qualitative und quantitative Informationen gewinnt man aus den Ultrarotspektren (2—12 μ). Über die Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden zu bestimmten Gruppen und Konfigurationstypen unterrichte man sich an Hand des Originals. Etliche charakteristische Schlüsselbanden erlauben die quantitative Analyse sonst nur schwer trennbarer Gemische, z. B. von α-Pinen (9,82 μ) und β-Pinen (11,65 μ) oder von α-Terpinen (12,00 μ) und β-Pyronen (9,95 μ). Im Verein mit den UV-Spektren können einzelne Komponenten an Hand ihrer UR-Spektren erkannt und ihre Konstitution bestimmt werden. — Die UV-Spektren der hochgereinigten Substanzen wurden in optisch reinem Isooctan mit dem Beckman-Spektralphotometer, Modell DU, bzw. mit dem registrierenden Cary-Spektralphotometer gemessen. Die UR-Spektren der gleichen Substanzen wurden in Chloroform mit dem registrierenden Beckman-Spektrometer, Modell IR 2T, bei 25° C und 20% rel. Luftfeuchtigkeit gemessen. Die Arbeit enthält tabellarische Angaben über den Siedepunkt (20 mm Hg), Brechungsindex, die Dichte, die spezifische Drehung und den Schmelzpunkt der untersuchten Substanzen, ferner ausführliche Bandentabellen zu den UR-Spektren. H. Specker

Eine papierchromatographische Methode zur Trennung von Saponinen entwickelte N. L. Dutta[1]. Die Saponine werden auf Whatman-Papier Nr. 1 absteigend mit n-Butanol — Essigsäure — Wasser (4:1:5) innerhalb 10—24 Std entwickelt und zeigen R_f-Werte zwischen 0,202 und 0,386 (Tab. im Original). Die Sichtbarmachung erfolgt durch Besprühen der getrockneten Chromatogramme mit einer frisch bereiteten Lösung von Natriummetaperjodat in alkalischer Kaliumpermanganatlösung (Konzentrationsangaben fehlen), die nach 5—6 min langer Einwirkung in fließendem Wasser ausgespült wird. Die Flecke erscheinen braun auf weißem Grunde und sind nach dem Trocknen unbegrenzt haltbar. Nach den üblichen Methoden gereinigte Saponine erwiesen sich häufig als Gemische. K. Söllner

Die Verwendung von Debyogrammen zur Identifizierung von Tetrazolderivaten beschreiben D. W. Moore und L. A. Burkardt[2]. Die röntgenographische Charakterisierung ist auch in solchen Fällen anwendbar, in denen ungenügende Reinheit der zu untersuchenden Verbindung eine eindeutige Schmelzpunktsbestimmung oder Ultrarotanalyse verhindert. Sie versagt jedoch dann, wenn die Substanz polymorph ist. Die Netzebenenabstände, Linienintensitäten und Bragg-Winkel im Bereich 4°···60° bei Verwendung von Ni-gefilterter CuK$_\alpha$-Strahlung werden für 25 substituierte Tetrazolderivate katalogisiert. F. Weigel

8-Oxychinolin, 8-Oxychinaldin und 8-Oxychinolin-5-sulfonsäure lassen sich nach Q. Fernando[3] bei Raumtemperatur quantitativ mit Kaliumbromat an der

[1] Nature (London) **175**, 85 (1955). Nation. Chem. Lab. of India, Poona (Indien).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1917—1923 (1954). U.S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif. (USA).

[3] Analyst (London) **79**, 713—714 (1954). Univ. Colombo (Ceylon).

rotierenden Platin-Mikroelektrode (800 U/min) gegen die gesätt. Kalomelelektrode amperometrieren. Zweckmäßig wird hierzu die Probe mit 1 g Kaliumbromid und 2 ml konz. Salzsäure versetzt und auf 50 ml aufgefüllt verwendet. Der zunächst konstante Grundstrom steigt bei Bromatüberschuß linear an. In $3 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen beträgt der Titrierfehler nur 1%, in $9 \cdot 10^{-5}$ m Lösung der Sulfosäure 3% und in $2 \cdot 10^{-5}$ m Lösungen von Oxychinolin und Oxychinaldin 5%. K. Cruse

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Über die technologische Bedeutung der Lebensmittelanalyse berichtet M. Mautner[1]. Verf. diskutiert an Hand von zahlreichen Beispielen die an der Universität Zagreb im Rahmen der Ausbildung von Lebensmittelchemikern durchgeführten technologischen Aufgaben. Ferner erörtert Verf. eine Bestimmung der *Entmischungsschnelligkeit des Kakaofettes* zur Untersuchung der *Fettreifbildung von Schokolade und Schokoladewaren*. Es wird die Anwendung der Papierchromatographie empfohlen. Bei Zugabe von Glycerinmonostearat konnte eine Entmischung verhindert werden, ein Zusatz von Sojalecithin förderte dagegen die Entmischungsfähigkeit. Doris Heiligmann

Zur mikroskopischen und mikrochemischen Charakteristik der in der Lebensmittelindustrie Verwendung findenden Alkaliphosphatmenge hat C. Griebel[2] Versuche angestellt. Die quantitative Bestimmung dieser im wesentlichen aus Pyro- und Polyphosphaten bestehenden Gemische ist sehr zeitraubend. Verf. hat daher einige mikrochemische Reaktionen zusammengestellt, die zur Identifizierung der einzelnen handelsüblichen Komponenten geeignet sind. Die meist sehr typischen Kristalle sind in zahlreichen Abbildungen dargestellt. Für das zweckmäßige Vorgehen zur Identifizierung solcher Gemische wird ein ausführlicher Arbeitsgang beschrieben. L. Acker

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in zuckerhaltigen Lebensmitteln modifiziert J. Terrier[3] eine früher veröffentlichte Methode[4], die auf Verdampfen des Wassers nach Zusatz von Alkohol und Silicagel beruht. Zur Erhöhung der Genauigkeit dieser Methode empfiehlt Verf. die Enderhitzung im Vakuumtrockenschrank bei 80° C an Stelle bei 75° C unter Verwendung eines gewöhnlichen Trockenschrankes vorzunehmen. Dadurch kann die Fehlergrenze von 0,3—0,5% bis auf $\pm$ 0,2% herabgedrückt werden. Doris Heiligmann

Bei der Bestimmung der Rohfaser nach der Methode von L. Bellucci[5] empfehlen H. Eschmann und M. Potterat[6] die Filtrationsdauer durch Verwendung eines Papierfilters statt des Porzellanfiltertiegels abzukürzen. Dieses modifizierte Verfahren erlaubt zudem, die Entfettung bei fetthaltigen Substanzen erst nach der

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **51**, 37—40 (1955). Univ. Zagreb (Jugoslawien).

[2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **100**, 3—15 (1955). Landesanst. Lebensm.-, Arzneim.- u. gerichtl. Chem., Berlin-Charlottenburg.

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 496—498 (1954). Lab. cantonal, Genf (Schweiz).

[4] Terrier, J.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 302 (1953); vgl. diese Z. **142**, 146 (1954).

[5] Ann. Chim. applicata **22**, 25 (1932); vgl. diese Z. **92**, 52 (1933).

[6] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 499—501 (1954). Lab. Eidg. Gesundheitsamt, Bern (Schweiz).

Filtration vorzunehmen. — *Arbeitsweise.* Eine bestimmte Menge der Substanz (bei Kleie 0,3 g, bei Gries und Kakao je 2 g, bei Gebäck 3 g und bei Mehl 5 g) wird mit jeweils 50 ml (bei Gebäck und Kleie nur 35 ml) Aufschlußflüssigkeit (90 ml konz. Salpetersäure werden mit 80%iger Essigsäure zu 1 l aufgefüllt) auf dem Wasserbad gelöst und dann durch Erhitzen über freier Flamme aufgeschlossen. Man filtriert durch ein Weißbandfilter (bei fetthaltigen Substanzen besser durch ein Schwarzbandfilter) heiß ab und wäscht zunächst mit 5 ml warmer Säuremischung, dann mit siedendem Wasser und dann noch 2mal mit je 5 ml Alkohol aus. Bei fettarmen Stoffen wird noch 2mal mit je 10 ml Äther nachgespült und die Rohfaser mit Hilfe einer Glasplatte in eine Platinschale übergespült. Der Rohfasergehalt ergibt sich aus der Differenz der bei 105° C getrockneten und der veraschten Rohfaser. Bei fetthaltigen Stoffen wird das Fett auf dem Filter durch Extraktion mit Äther im Besson-Kolben entfernt, worauf man wie oben weiter behandelt. Die modifizierte Methode ergab, verglichen mit der Originalmethode von Bellucci, gut übereinstimmende Werte. Doris Heiligmann

Über den Nachweis von wasserlöslichen Binde- und Verdickungsmitteln berichtet E. Letzig[1]. Zur Identifizierung wird die Anwendung verschiedener Methoden, wie einer mikroskopischen, kolloidchemischen und enzymatischen, ferner Farb- und Fällungs-Reaktionen empfohlen. Viscositätsmessungen können, besonders in Verbindung mit einer auf der gleichen Meßart aufgebauten enzymatischen Methode, ebenfalls einen Aufschluß über die Art des Verdickungsmittels geben. Auf Grund zahlreicher Untersuchungen verschiedener Lösungen gleicher Viscosität veröffentlicht Verf. in einer Tabelle das Verhalten einer Reihe von Dickungsmitteln gegen verschiedene Reagentien sowie das Verhalten im UV-Licht, beim Kochen und beim Schütteln. Zur einwandfreien Identifizierung wird die Anwendung der Papierchromatographie empfohlen, da mikroskopische Bestimmungen nicht immer zum Ziele führen und Farb- und Fällungsreaktionen meist nicht spezifisch sind.
Doris Heiligmann

Über den papierchromatographischen Nachweis verschiedener Konservierungsmittel berichtet W. Clemens[2]. Nach der aufsteigenden Methode mit Papier Macherey und Nagel Nr. 63 unter Verwendung von mit 1,5 n Ammoniak gesättigtem Butanol als Lösungsmittel lassen sich *Benzoesäure, Dehydracetsäure* und *Fettabacterin* (Mischung aus 60% p-Chlorbenzoesäure und 40% Benzoesäure) gut isolieren. Zur Identifizierung werden die Chromatogramme mit 0,05%iger alkoholischer Bromkresolgrün-Lösung von p_H 6,7 besprüht. Die Ausgangsmenge wird sowohl bei den freien Säuren (in Aceton gelöst) als auch bei deren Natriumsalzen (wäßrige Lösung) mit je 100 μg angegeben. Die R_f-Werte betragen: Benzoesäure 0,33, Dehydracetsäure 0—0,30, p-Chlorbenzoesäure 0,5. — *Zum Nachweis von Nipaginen* (Estern der p-Oxybenzoesäure) wird als fließende Phase ein Gemisch von Methanol und Wasser (1:1), zur Anfärbung eine gepufferte 0,05%ige Neutralrotlösung (Zusatz von 50% Phosphatpuffer nach Sörensen von p_H 7,2) empfohlen. Die R_f-Werte der Ester sind: Methylester 0,86, Äthylester 0,84, Propylester 0,80. — *Nachweis von Benzoesäure und Dehydracetsäure in Margarine.* Man schmelzt die Margarine und verwendet zum Nachweis nach dem obigen Verfahren 0,1 ml des erhaltenen Serums. Als Erfassungsgrenze wird 0,03% Benzoesäure, bezogen auf Margarine, angegeben. — *Nachweis von Dehydracetsäure aus der Lackschicht von Aluminiumfolie.* Man entfernt die Lackschicht mit acetongetränkter Watte und extrahiert die Watte in einer

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **51**, 41—47 (1955). Dresden.

[2] Fette u. Seifen **57**, 109—111 (1955). Margarine-Union AG., Hamburg-Bahrenfeld.

TWISSELMANN-Apparatur mit 100 ml Aceton über 5 Std. Der auf 2,5 ml eingeengte Extrakt wird nach Zusatz von 1,5 ml Wasser (das 1—2 Tr. verd. Natronlauge enthält) geschüttelt. 6 Tr. der Wasser/Acetonlösung dienen als Ausgangslösung zur Chromatographie. Durch Vergleich der Chromatogramme mit solchen bekannter Testlösungen kann eine annähernde Aussage über den Gehalt an Dehydracetsäure gemacht werden. DORIS HEILIGMANN

Ein modifiziertes Verfahren zur Bestimmung der Bromabsorption durch Öle und Fette beschreiben E. H. W. J. BURDEN und D. N. GRINDLEY[1]. Die häufig angewendete Methode von H. TOMS[2] zeigt nach Erfahrungen der Verff. einige Nachteile, wie geringe Genauigkeit, zusammenhängend mit der kleinen Einwaage (0,02 bis 0,03 g), sowie schwierige und zeitraubende Entfernung des Bromüberschusses. Von den Verff. wird eine größere Einwaage zur Vermeidung von Wägefehlern gewählt, das Öl wird zur Unterstützung der Bromentfernung gerührt; Erwärmen wird vermieden, um die Gefahr von Substitutionsvorgängen auszuschalten. Man wägt 0,2—0,3 g Öl mit einem kurzen Glasstab auf einem Uhrglas ein und verteilt es auf seiner Oberfläche. Das Uhrglas stellt man auf einer Porzellanplatte unter eine umgekehrte Glasschale zugleich mit einem kleinen Tiegel mit 3—4 ml Brom. Nach 30 min nimmt man das Uhrglas heraus, rührt seinen Inhalt bei Raumtemperatur (25—35° C), bis das Brom verdampft ist, und wägt zurück. Die Gewichtszunahme entspricht dem gebundenen Brom. Daraus errechnet sich die Jodzahl aus 126,9 × Gew.-Zunahme/79,9 × Einwaage. Diese Werte stimmen gut mit den nach der Methode von WIJS erhaltenen überein. Das Verfahren liefert aber bei der *Stearolsäure* [$CH_3(CH_2)_7C \equiv C(CH_2)_7COOH$] schwankende Ergebnisse. Zunächst werden rasch 2 Äquivalente Brom aufgenommen, 2 weitere viel langsamer, woran Brombindung unter Abspaltung von Bromwasserstoff anschließt und eine Scheidung in 2 Phasen eintritt. Das Gewicht nimmt dann ab, wird schließlich konstant und man erhält einen Wert entsprechend 5 Bromäquivalenten. Folgende Arbeitsweise ergibt reproduzierbare Jodzahlen in Stearolsäure enthaltenden Gemischen. Man steigert die Einwirkungsdauer der Bromdämpfe auf 24 Std und erhitzt 30 min auf 110° C im Schrank nach Beseitigung des Bromüberschusses, wobei das Bromierungsprodukt ein klares Öl wird. Die so gewonnenen Werte sind zwar auch kleiner als der Erwartung entspricht, aber mangels einer besseren Methode können sie doch zur angenäherten Schätzung der Stearolsäuremenge dienen. H. FREYTAG

Zur Extraktion von Polyphenolen aus Wein und auch aus Blättern und Früchten der Reben verfährt man nach J. AMIEL, P. DUPUY und M. NORTZ[3] wie folgt: 500 ml *Wein* werden im Vakuum nicht über 40° C auf 150 ml eingeengt und die Mineral- und Pektinstoffe durch Auffüllen mit 95%igem Alkohol auf 700 ml ausgefällt. Das Filtrat wird mit Ammoniak auf p_H 9 eingestellt und die Polyphenole werden mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung (45 g neutrales Bleiacetat heiß gelöst in 100 ml 95%igem Alkohol) gefällt. Nach dem Zentrifugieren wird der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und durch tropfenweises Zufügen von konz. alkoholischer Salzsäure gespalten. Nach Filtration bleiben die Polyphenole in der leicht sauren Lösung lange stabil und lassen sich gut chromatographieren. — Bei der Aufarbeitung von *Früchten und Blättern* werden 150 g Substanz mit 50 g Sand durchgemischt und 24 Std mit Alkohol ausgezogen. Die Weiterbehandlung des Materials erfolgt wie oben beschrieben. J. KOCH

[1] Analyst (London) **78**, 619—621 (1953). Wellcome Chem. Lab., Khartoum (Sudan).

[2] Analyst (London) **53**, 69 (1928).

[3] C. R. Acad. Sci. (Paris) **240**, 780—782 (1955).

Bei der Feststellung des Alkoholgehaltes in alkoholischen Flüssigkeiten, insbesondere in einfachen Trinkbranntweinen und Edelbränden sollte man nach K. Braunsdorf[1] die Dichtebestimmungen stets bei 20° C durchführen und aus dem so gefundenen Gewichtsverhältnis γL 20°/20° den Alkoholgehalt der Tabelle nach F. W. Müller entnehmen. Zur praktischen Ausführung der Bestimmung wird empfohlen, zu Beginn der Destillation den Glockentrichter in 5 ml dest. Wasser eintauchen zu lassen, was bei der „amtlichen Methode" nicht verlangt wird. Gegen Ende der Destillation ist der Trichter aus der Flüssigkeit zu ziehen und mit dest. Wasser auszuspülen. Der Fehler bei der Destillation wird mit 0,1 Vol% angegeben. — Der nach der Berechnungsmethode gefundene Alkoholgehalt sollte bei extraktfreien oder -armen Spirituosen als der tatsächlich vorhandene angesehen werden, wenn der durch Destillation gefundene Wert höchstens 0,15 Vol% niedriger liegt als der berechnete. J. Koch

Die Verfälschung von deutschem Rotwein mit Heidelbeerwein kann als wahrscheinlich angenommen werden, wenn der Mangangehalt über 3 mg/l oder der Citronensäuregehalt über 0,5 g/l beträgt. Auch die Plahlsche Reaktion auf Heidelbeerfarbstoff gibt einen Hinweis. Alle diese Nachweisverfahren können jedoch nur als Vorprüfung gelten. O. Reichard und A. Pfister[2] benutzen daher den Gehalt der Heidelbeere an Chinasäure zum Nachweis der Verfälschung, denn Traubenweine erwiesen sich als frei von dieser Säure. *Methode.* a) Weine mit mehr als 1 g Zucker: 25 ml Wein werden in einem 50 ml- oder 100 ml-Meßkolben mit soviel Fehlingscher Lösung versetzt, daß nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad die Flüssigkeit noch deutlich blaugefärbt bleibt. Nach dem Auffüllen auf die Marke schüttelt man um und filtriert. 20 ml Filtrat werden in einen 250 ml-Kjeldahl-Langhalskolben, der 3 g Mangandioxyd, 10 ml 50%ige Schwefelsäure und 1 ml Eisessig enthält, unter Durchleiten von Wasserdampf langsam in etwa 30 min zugetropft. Die entweichenden Dämpfe sind in einer Vorlage mit 5 ml 10%iger KJ-Lösung und 1 ml 10%iger Salzsäure aufzufangen. Als Destillationsapparat eignet sich der Ammoniakbestimmungsapparat nach Parnas-Wagner. Die Menge des durch das überdestillierte Chinon (das durch Oxydation der Chinasäure entstanden ist) freigemachten Jods wird mit $Na_2S_2O_3$-Lösung gemessen (Stärke als Indicator). 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht 19,21 mg Chinasäure. — b) Weine mit weniger als 1 g/l Zucker: 10 ml Wein werden ohne Vorbehandlung in der vorbeschriebenen Weise oxydiert. J. Koch

Zur Bestimmung eines Zusatzes von Phosphat in Mehl und Brot empfiehlt J. Pomeranz[3] die Anwendung des Verfahrens nach R. D. Bell und E. A. Doisy[4] und nach A. P. Briggs[5]. Das Verfahren beruht auf der Bildung von Molybdänblau mit Hydrochinon und Ammoniummolybdat. Zusätze von Calciumphosphat, die in Mengen von 0,4—0,7% in Mehl das Wachstum von Bact. mesentericus verhindern, können festgestellt werden. Doris Heiligmann

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **51**, 25—27 (1955). Bez.-Hyg.-Inst., Magdeburg.
[2] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **51**, 11—18 (1955).
[3] Bull. Res. Council Israel **4**, 95 (1954). Food Testing Labor., Haifa.
[4] J. biol. Chemistry **44**, 55 (1920).
[5] J. biol. Chemistry **53**, 13 (1922).